

FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

VON FRIEDRICH MÖGLICH · RUDOLF RITSCHL · ROBERT ROMPE

1. BAND 1953/54

A K A D E M I E · V E R L A G · B E R L I N

Unveränderter Nachdruck

veranstaltet vom

ZENTRAL-ANTIQUARIAT
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK
LEIPZIG

Der gegenwärtige Stand der Theorie der Sekundärelektronen-emission

Von O. HACHENBERG und W. BRAUER

Inhalt

§ 1: Die grundlegenden Erscheinungsformen der Sekundäremission	439
§ 2: Die Sekundäremission der Metalle	443
§ 3: Übersicht über die Versuche der theoretischen Behandlung	448
§ 4: Die Theorie von BAROODY	450
§ 5: Bemerkungen zur BAROODYSchen Theorie	461
§ 6: Die halbempirische Theorie von BRUINING und JONKER	464
§ 7: Die quantenmechanische Theorie	465
§ 8: Bemerkungen zur Theorie von WOOLDRIDGE	474
§ 9: Abschließende Bemerkungen	477
§ 10: Die Sekundäremission der Halbleiter und Isolatoren	477
Literatur	484

Seit der Entdeckung der Sekundärelektronenemission durch AUSTIN und STARKE im Jahre 1902 sind zahlreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand durchgeführt worden. Besonders stark wuchs die Zahl der Arbeiten an, seitdem die Technik der Elektronenröhren für Nachrichtenübertragung und Fernsehen begonnen hatte, die Sekundäremission auszunutzen, andererseits aber auch auf störende Erscheinungen in den Röhren gestoßen war, die auf Sekundäremission zurückzuführen waren. Trotz der zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand steht noch bis heute eine umfassende quantitative theoretische Behandlung aus. Das hat seinen Grund einmal in der Tatsache, daß die Erscheinung komplex ist und mehrere Elementarvorgänge einschließt. Zum anderen stellen sich der theoretischen Behandlung die gleichen Schwierigkeiten entgegen, die der Bearbeitung vieler Festkörperfragen im Wege stehen.

§ 1. Die grundlegenden Erscheinungsformen der Sekundäremission

Umreißen wir zuerst die allgemeinen Beobachtungsergebnisse, die eine Theorie zu beschreiben hat.

Zur Charakterisierung der Sekundäremission bietet sich uns zuerst eine Aussage über die Anzahl der Sekundärelektronen oder die Ausbeute dar. Die Ausbeute, die man im allgemeinen mit δ bezeichnet, ist definiert als

$$\delta = \frac{\text{Anzahl der Sekundärelektronen}}{\text{Anzahl der Primärelektronen}} = \frac{i_s}{i_p},$$

wobei i_s den Sekundärstrom und i_p den Primärstrom bedeutet. Die maximalen Werte von δ liegen bei der Mehrzahl der untersuchten Stoffe über 1; die bestrahlten Stoffe sind also sicher am Emissionsprozeß beteiligt.

Die Ausbeute δ ist abhängig von der Primärelektronenenergie E_p^0 . Die Abhängigkeit von E_p^0 hat für die verschiedensten Stoffe immer einen ähnlichen Verlauf. Für zwei typische Metalle sind die Ausbeutekurven in der üblichen Form in Abb. 1 dargestellt. Von 10 eV Primärenergie an steigt die Kurve zunächst monoton an, erreicht ein flaches Maximum bei $E_{p\max}^0$ von einigen hundert Volt und fällt von da an mit steigender Primärspannung langsam ab.

Die Ausbeute δ ist außerdem abhängig von dem Auftreffwinkel der Primärelektronen, dem Material des Körpers und von der Oberflächenbeschaffenheit

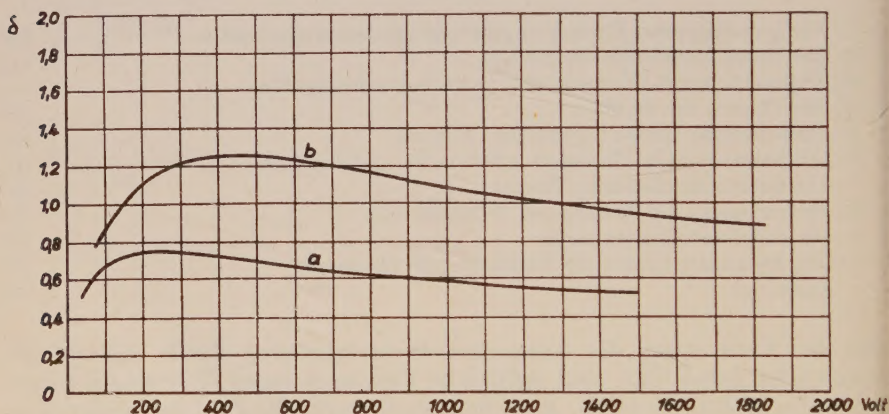


Abb. 1. Ausbeutekurven von Kalium (a) und Molybdän (b).

des Körpers. Die Mehrzahl der Arbeiten über Sekundäremission beschäftigt sich mit Messung der Ausbeute an den verschiedenen Stoffen.

Einen tieferen Einblick in die Erscheinung der Sekundärelektronenemission gewährt die Analyse der Energieverteilungskurven der an der Auftreffstelle der Primärelektronen austretenden Sekundärelektronen. Die Energieverteilungskurve zeigt, daß von der Auftreffstelle der Primärelektronen drei verschiedene Gruppen von Elektronen ihren Ausgang nehmen: Eine erste Gruppe umfaßt die typischen Sekundärelektronen; diese besitzen Geschwindigkeiten zwischen 0 und etwa 20 eV mit einem ausgesprochenen Maximum bei etwa 2 eV. Die Energieverteilung ist einer MAXWELLSchen Verteilung *ähnlich*, ohne mit ihr näher in Beziehung zu stehen.

Eine zweite Gruppe von Elektronen verläßt den Körper mit einer Geschwindigkeit, die exakt mit der Primärelektronenenergie übereinstimmt. Wir müssen diese Elektronen als elastisch reflektierte Primärelektronen ansprechen, die mit dem eigentlichen Mechanismus nichts zu tun haben.

Zwischen 20 eV und der Primärelektronenenergie befindet sich noch eine weitere Gruppe von Elektronen, die nicht sehr ausgeprägt in Erscheinung tritt, die sich aber von beiden Gruppen deutlich unterscheidet. Es sind dies

in der Mehrzahl rückdiffundierte Primärelektronen, die in den Körper eingedrungen, dort einen Teil ihrer Energie einbüßten und dann wieder aus der Oberfläche austreten. In Abb. 2 sind diese drei Gruppen von Elektronen schematisch dargestellt.

Zu einem kleinen Teil befinden sich in der letzten Gruppe aber auch Elektronen, die bei der Anregung eines Röntgenniveaus des bestrahlten Körpers infolge des AUGER-Effekts entstanden sind. Dabei wird die bei der Rekombination des angeregten Röntgenniveaus frei werdende Energie nicht als ein Röntgenquant, sondern als ein sekundäres Elektron mit der entsprechenden kinetischen Energie ausgestrahlt. Das Vorhandensein der AUGER-Elektronen in diesem Bereich wurde von LANDER (5) nachgewiesen. Die Anzahl dieser Elektronen ist aber verschwindend klein gegenüber den rück-

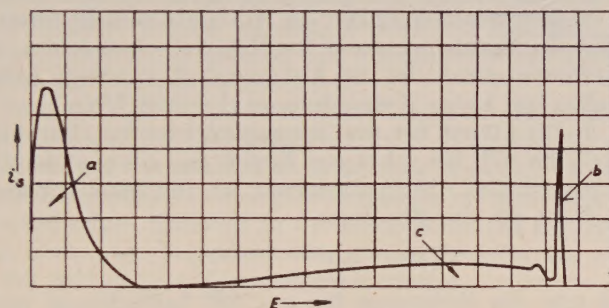


Abb. 2. Schematische Darstellung der Energieverteilung der sekundären Elektronen. a) wirkliche Sekundärelektronen, b) reflektierte Primärelektronen, c) rückdiffundierte Elektronen.

diffundierten Elektronen und daher für die theoretische Betrachtung zunächst nicht ins Gewicht fallend.

Bei den Ausbeutemessungen ist es in der überwiegenden Mehrzahl der Untersuchungen üblich, wirkliche Sekundärelektronen und rückdiffundierte Elektronen nicht voneinander getrennt zu bestimmen, sondern beide Anteile zusammen als Sekundärelektronen zu bezeichnen. Für die theoretische Diskussion der Ausbeutewerte ist aber eine saubere Trennung beider Anteile unerlässlich. Und zwar muß einerseits von dem Primärstrom der Anteil der elastisch reflektierten Elektronen in Abzug gebracht werden, denn diese Elektronen nehmen an dem Erzeugungsprozeß keinen Anteil. Andererseits müssen von den Sekundärelektronen die rückdiffundierten Primärelektronen abgetrennt werden. Diese Elektronen haben zwar an dem Erzeugungsprozeß in dem Festkörper teilgenommen, sie sind aber selbst nicht in einem Anregungsprozeß im Körper entstanden. Der Festlegung der Grenzen zwischen wirklichen Sekundärelektronen und den rückdiffundierten Elektronen haftet eine gewisse Willkürlichkeit an, wie man aus dem Verlauf der Kurve Abb. 2 erkennt. Setzt man die Grenzen zwischen 30 eV und 50 eV an, so wird man aber keinen großen Fehler begehen.

Infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Elektronengruppen ist experimentell die Möglichkeit einer Trennung gegeben. Allerdings stehen exakte Messungen noch aus. Bisher wurde nur der Anteil der rück-

diffundierten Elektronen für eine Reihe von Metallen von PALLUEL (6, 7) gemessen. Er trennte die rückdiffundierten Elektronen bei 40 eV von den eigentlichen Sekundärelektronen ab. Die Messungen wurden in dem Bereich von 1,8 kV bis 18 kV durchgeführt. Ergänzungen nach kleinen Primärgeschwindigkeiten wurden von STERNGLASS, FREY und GRAMIS (8) durchgeführt. Der Anteil der rückdiffundierten Elektronen ist eine eindeutige Funktion der Kernladungszahl und daher für alle nicht gemessenen Metalle leicht abschätzbar.

Die Abhängigkeit der Ausbeute von dem Einfallswinkel der Primärelektronen ist ausgeprägt. Bei schrägem Einfallswinkel der Primärelektronen steigt die Ausbeute gegenüber dem senkrechten Einfall beträchtlich an. Die Abhängigkeit der Ausbeute vom Einfallswinkel ist bei kleiner Energie der Primärelektronen ($E_p^0 < 100$ eV) weniger ausgeprägt als bei höherer Energie. Außerdem ist die Winkelabhängigkeit der Ausbeute vom Material abhängig, und zwar scheint die Kernladungszahl des Materials einzugehen. Bei Stoffen mit kleiner Kernladungszahl ist die Abhängigkeit von dem Auftreffwinkel größer, bei Stoffen mit hoher Kernladungszahl relativ klein.

BRUINING (2, 9, 10) nimmt für die Sekundärelektronen eine mittlere Entstehungstiefe an, die sich bei schrägem Einfall um $\cos \varphi$ ändert; außerdem setzt er ein exponentielles Absorptionsgesetz an und leitet für die Ausbeute $\delta(\varphi)$ eine Beziehung ab von der Form

$$\delta(\varphi) = \delta_0 e^{a x_m (1 - \cos \varphi)}.$$

Die Beziehung gibt die Messungen für $\varphi < 80^\circ$ befriedigend wieder, wenn in x_m die Materialabhängigkeit berücksichtigt wird. Von LUKJANOW (11) wurde eine ähnliche Beziehung abgeleitet, die ebenfalls die Messungen befriedigend wiedergibt. Die Vorstellungen, die zur Ableitung der obigen Beziehung führten, können nur als eine erste Näherung angesehen werden. Die Abweichungen, die insbesondere bei größerem Winkel auftreten, haben ihre Ursache in der Diffusion des Primärstrahls.

Unter den grundlegenden Beobachtungsergebnissen ist ferner die Richtungsverteilung der austretenden Sekundärelektronen von Interesse. Die Anzahl der Elektronen, die in einem gegebenem Raumwinkelement austreten, ist in der Richtung senkrecht zur Oberfläche des Körpers am größten; sie fällt, wenn θ der Austrittswinkel gegen das Lot ist, mit $\cos \theta$ ab. Die Winkelverteilung ist in weiten Grenzen unabhängig von der Primärenergie und unabhängig von dem Auftreffwinkel der Primärelektronen. An neueren Arbeiten über den Gegenstand ist eine Arbeit von JONKER (12, 70) zu nennen.

Einige Worte sind noch über die Auslösezeit der Sekundärelektronen zu sagen. Die Zeit zwischen dem Auftreffen des Primärelektrons und dem Austritt der Sekundärelektronen schätzte WANG (13) an einem Reflexklystron ab, in welchem er den Reflektor durch eine Prallplatte ersetzt hatte. Er fand, daß das Klystron bei 4000 MHz befriedigend arbeitete und schätzte daraus die Auslösezeit zu $< 2 \times 10^{-10}$ sec ab. GREENBLATT und MILLER (14) machten ähnliche Abschätzungen an einem Sekundärelektronenvervielfacher und fanden die Auslösezeit zu $< 5 \times 10^{-11}$ sec. Schließlich gibt LAW (15) aus Messungen an Vervielfachern eine Auslösezeit von ungefähr $3 \cdot 10^{-10}$ sec an.

Die angegebenen Zeiten sind sehr kurz, aber immerhin um mehr als eine Zehnerpotenz länger als die Zeit, die ein Elektron zu dem bloßen Durchlaufen der Oberflächenschicht benötigt. Die Zeit wäre zu deuten als die Relaxationszeit, in der der Anregungszustand der Elektronen nach dem primären Stoß in das Ferminiveau der Metallelektronen zurückgegangen ist.

Betrachten wir anschließend die Abhängigkeit der Sekundäremission von dem Material, so sind vorher einige Bemerkungen über den Einfluß der Oberfläche nötig. Der mechanische Zustand der Oberfläche kann den wahren Ausbeutewert des Materials stark verfälschen. Bei unebenen Oberflächen ist der Auftreffwinkel der Primärelektronen nicht definiert. Poröse Oberflächen hemmen das Austreten der Sekundärelektronen vor allem aus den Poren, so daß an diesen Oberflächen die niedrigsten Ausbeuten beobachtet wurden. Ähnlich nachteilig wirken sich auch an der Oberfläche adsorbierte Gasschichten auf die Ausbeutewerte aus, die manchmal erst nach langer Wärmebehandlung im Vakuum entfernt werden können. Von diesen meßtechnisch wichtigen Problemen wollen wir hier absehen und nur einwandfreie Ausbeutewerte der Materialien in die Diskussion aufnehmen.

Bei den Betrachtungen der Materialabhängigkeit der Sekundäremission müssen wir nicht nur aus den bekannten meßtechnischen Gründen, sondern auch auf Grund der verschiedenen Ergebnisse zwischen Metallen einerseits und den Halbleitern und Isolatoren andererseits unterscheiden.

Da sich die bisherigen Theorien in der Hauptsache auf die Metalle beziehen, müssen wir diese hier besonders behandeln, während die Halbleiter und Isolatoren am Schluß gesondert diskutiert werden.

§ 2. Die Sekundäremission der Metalle

Betrachtet man die bisher veröffentlichten Ausbeute-Messungen an den Metallen¹⁾, so ist als erste Tatsache zunächst festzustellen, daß die Ausbeutewerte nur in einem außerordentlich geringen Bereich variieren. Während die übrigen Kennwerte der Metalle wie Dichte, spezifische Leitfähigkeit, Anzahl der Elektronen pro cm^3 oder Anzahl der freien Elektronen, die bei dem Emissionsprozeß eine Rolle spielen könnten, über weite Bereiche veränderlich sind, liegt der Variationsbereich der Ausbeute etwa zwischen 0,6 und 1,6. Untersucht man die Verteilung der Metalle in diesem Variationsbereich, so kann man zwei Gruppen feststellen.

Einmal bilden die leichten Metalle, die sich gleichzeitig durch niedrige Austrittsarbeit der Elektronen auszeichnen, eine Gruppe mit geringer Ausbeute. Hervorzuheben sind in dieser Gruppe die Alkali- und die Erdalkalimetalle. Die maximalen Ausbeutewerte dieser Gruppe liegen etwa zwischen 0,6 und 1. Die schweren Metalle bilden eine zweite Gruppe, deren maximale Ausbeutewerte etwa zwischen 1,1 und 1,6 liegen. In dieser Gruppe finden wir die große Menge der übrigen Metalle.

¹⁾ Eine vollständige Zusammenstellung der Messungen findet sich bei BRUINING: „Die Sekundär-Elektronenemission fester Körper“, Springer, Berlin 1942. Neuere Messungen sind nur in sehr geringem Umfange hinzugekommen.

MC. KAY (3) hat darüber hinaus den Versuch unternommen, die maximalen Ausbeutewerte in engere Beziehung zur Austrittsarbeit der Metalle zu bringen. Er findet, daß höhere Ausbeutewerte mit höherer Austrittsarbeit verbunden sind und die Metalle mit niedriger Austrittsarbeit auch niedrigere Sekundärelektronen-Ausbeute haben. Der Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Ausbeute ist zunächst nicht ohne weiteres verständlich, da andere Experimente geradezu zu dem Schluß drängen, daß die Veränderung der Austrittsarbeit keinen nennenswerten Einfluß auf die Sekundäremission hat. Es ist möglich, daß sich hinter dem losen Zusammenhang eine andere Beziehung verbirgt.

Neben der Größe der Ausbeutewerte ist auch die Form der Ausbeutekurve für die theoretische Behandlung von Wichtigkeit. Schließlich stellt die Ausbeutekurve eine der grundlegenden Tatsachen der Sekundäremission dar, die die Theorie wiedergeben muß.

In der Abb. 1 wurde je eine typische Kurve für die beiden Gruppen der Metalle in der üblichen Form wiedergegeben. Der Verlauf der Ausbeutekurve ist bei allen Metallen ähnlich. Diese Ähnlichkeit wurde von BAROODY (16) besonders augenfällig gemacht, indem er für verschiedene Metalle die Ausbeutekurven so normierte, daß er den Wert der maximalen Ausbeute gleich einsetzte und ebenfalls den Wert der Primärenergie, bei dem das Maximum der Ausbeute auftritt, als Einheit wählte. In dieser Form aufgetragen, liegen die Kurven für die verschiedenen Metalle in einem überraschend engen Streubereich, so daß man in der Darstellung von einer mittleren Ausbeutekurve für die Metalle sprechen kann.

Für den Vergleich der Ausbeutekurven mit den Ergebnissen der Theorie sind die bisher betrachteten Kurven noch mit einem Fehler behaftet. Wie schon oben erwähnt, ist bei den aufgetragenen Ausbeutewerten keine Trennung zwischen den wirklichen Sekundärelektronen und dem Anteil der rückdiffundierten Elektronen gemacht worden. Es müssen also die Ausbeutewerte um den Anteil der rückdiffundierten Elektronen korrigiert werden. Um eine Vorstellung von dem Einfluß der Korrektur auf den Kurvenverlauf zu erhalten, wurde in Abb. 3 an der Ausbeutekurve für Nickel der Anteil der rückdiffundierten Elektronen berücksichtigt. Dabei wurde zunächst aus Messungen von WARNECKE (34) und neueren Messungen von SALOW (33) und BLANKENFELD (30) eine mittlere Ausbeutekurve für Nickel gebildet. Die Werte des Rückdiffusionskoeffizienten von PALLUEL (6) mußten nach dessen Angaben und den Ergebnissen von STERNGLASS, FREY und GRANIS (8) auch auf kleinere Primärspannungen extrapoliert werden. In der Kurve *b* ist der so gewonnene Rückdiffusionskoeffizient dargestellt. Bringt man die rückdiffundierten Elektronen in der Ausbeutekurve in Abzug, so wirkt sich die Korrektur stärker auf das Gebiet höherer Primärenergien aus. Das Maximum der Ausbeutekurve tritt stärker hervor, die Kurve fällt bei höheren Primärenergien schneller ab. Wenn auch gegen das Korrekturverfahren in der angewandten Form noch Einwände zu erheben sind, so zeigt die neu gewonnene Ausbeutekurve doch an, in welcher Richtung sich die bisherigen Kurven bei exakter Berücksichtigung der rückdiffundierten Elektronen verändern werden. Nur so sind sie zu einem Vergleich mit den Ergebnissen der Theorie geeignet.

Ergänzend sei bemerkt, daß schließlich in neuerer Zeit von TRUMP und VAN DE GRAAFF (17) und ebenso von MILLER und PORTER (18) Ausbeutemessungen bis zu sehr hohen Primärenergien ausgedehnt wurden. Es wurden Ausbeuten in dem Bereich $50 \text{ kV} \leq E_p^0 \leq 1,5 \text{ MeV}$ gemessen. Bei sehr hohen Primärenergien spielt der Anteil der rückdiffundierten Primärelektronen eine beträchtliche Rolle.

Außer der Bestimmung des allgemeinen Kurvenverlaufes hat es nicht an Versuchen gefehlt, auch nach individuellen Eigenarten der Ausbeutekurven von Metall zu Metall zu suchen. In dem Bereich niedriger Primärelektronenenergie $E_p^0 < 50 \text{ V}$ wurden von FARNSWORTH (19) Maxima und Buckel gefunden, die sich dem allgemeinen Kurvenverlauf überlagern und die als Anzeichen für bevorzugte Elektronenübergänge in den Festkörpern anzu-

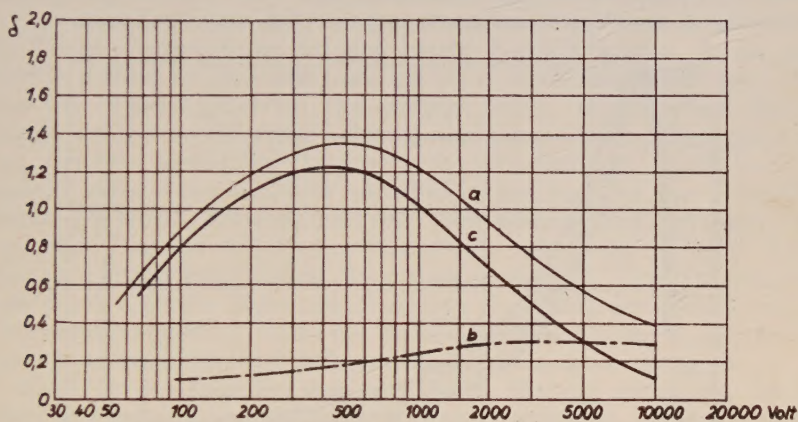


Abb. 3. Sekundäremissionsvermögen von Nickel, korrigiert um den Anteil der rückdiffundierten Primärelektronen. a) übliche Meßkurve von Nickel, b) Rückdiffusionskoeffizient, c) korrigierte Kurve für Nickel.

sehen sind. Ähnliche Besonderheiten in den Ausbeutekurven wurden auch von WARNECKE (20) an gut entgasten Proben von Wolfram, Tantal und Nickel gefunden. Weitere Bestätigungen dieser Ergebnisse wären zu wünschen.

Auch die Abhängigkeit der Energieverteilungskurven von dem Material der untersuchten Proben müssen wir einer Betrachtung unterziehen. Betrachten wir hierzu in erster Linie die in sich geschlossene Serie von Messungen von KOLLATH (21), so müssen wir feststellen, daß die Energieverteilungskurven von zehn verschiedenen Metallen oder Legierungen alle innerhalb eines engen Bereiches verlaufen. In Abb. 4 ist der Streubereich der Kurven schraffiert dargestellt. Die Maxima der Verteilungskurven liegen zwischen 1,4 eV und 2,2 eV. Bei höheren Energien wird der Streubereich etwas breiter.

Individuelle Abweichungen von dem glatten Verlauf der Kurven wurden auch bei den Energieverteilungskurven gefunden. Bei Energiewerten $E > 6 \text{ eV}$ treten bei gut gereinigten und ausgeglühten Proben gelegentlich schwach angedeutete sekundäre Maxima auf. Vergleicht man die Angaben verschiedener Bearbeiter über die Lage der sekundären Maxima, so findet man keine gute Übereinstimmung; das mag wohl zum großen Teil an den schwierigen

Versuchsbedingungen liegen, andererseits auch auf das schwache Auftreten der Erscheinung zurückzuführen sein.

Der Einfluß des Gitters auf die Sekundäremission. Die Ähnlichkeit der verschiedenen Ausbeutekurven der Metalle und die geringen Unterschiede in den Kurven der Energieverteilung von Metall zu Metall deuten an, daß auch der Einfluß des Gitters auf die Sekundäremission nicht sehr in Erscheinung treten wird.

Messungen an Kupfer-Einkristallen von BEKOW (23) ergaben Unterschiede von wenigen Prozenten an den verschiedenen Kristallflächen. Die Realität dieser geringen Unterschiede konnte von KNOLL und THEILE (24) mit dem Elektronenstrahlabtaster im Sekundärelektronenbild sichtbar gemacht werden. In dem Bild zeigen verschiedene Kristallflächen verschieden starke Sekundäremission, allerdings wurden bei dem Verfahren die geringen Unterschiede durch eine Verstärkeranordnung deutlich hervorgehoben.

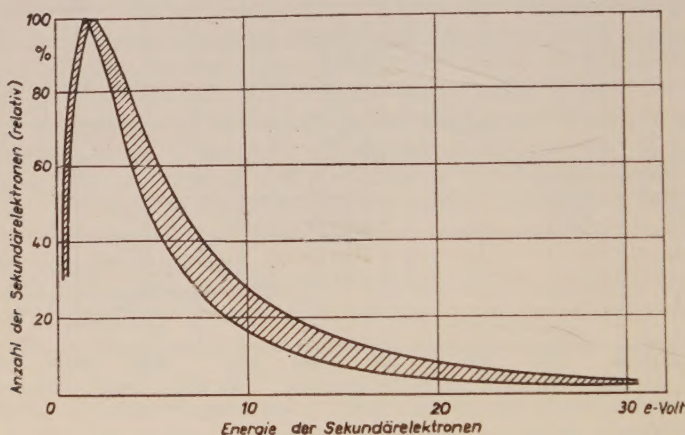


Abb. 4. Streubereich, innerhalb dessen die Energieverteilungskurven von Metallen oder Metallegierungen liegen. (Nach KOLLATH.)

In anderer Form wurde der Einfluß der Kristallstruktur von SUHRMANN und KUNDT (25) an Metallaufdampfschichten untersucht, die zunächst auf eine unterkühlte Unterlage aufgedampft waren und deren Ordnungszustand entsprechend gering war. Durch Erwärmen der Schichten auf Zimmertemperatur änderte sich der kristalline Zustand der Schichten, und die Ausbeute sank gleichzeitig um 10—15% ab.

Keine nennenswerten Änderungen der Ausbeute konnten festgestellt werden beim Erhitzen von Metallen über den Curie-Punkt hinaus. Bei Nickel und Kobalt wurden am Curie-Punkt beim Übergang der hexagonalen in eine flächenzentrierte Struktur von TRELOAR (26) innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderungen der Ausbeute gefunden. WOOLDRIDGE (27, 28), der die Genauigkeit der Messungen vergrößerte, konnte ebenfalls keine merkliche Änderung am Curie-Punkt feststellen.

Die Erfahrung zeigt also, daß die Kristallstruktur auf die Größe der Ausbeute nur einen sehr geringen Einfluß hat, dessen Zusammenhang mit der Kristallstruktur im einzelnen nicht eindeutig aus den Messungen hervorgeht.

Der Einfluß der Temperatur auf die Sekundäremission. Nachdem wir den geringen Einfluß des Gitters auf die Ausbeute festgestellt haben, ist es nicht so sehr verwunderlich, daß eine Änderung der Temperatur auf die Sekundäremission der Metalle keinen Einfluß hat. Viele Arbeiten sind darauf verwandt worden, die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen; unter den neueren Arbeiten sind folgende hervorzuheben. MOROZOW (29) und WOOLDRIDGE (27, 28) stellten fest, daß der Temperaturkoeffizient der Sekundäremission geringer als der Temperaturkoeffizient der linearen Ausdehnung sein mußte. Auch BLANKENFELD (30) fand in dem Bereich von 20 bis 400° C an Ni keine Änderungen, die größer als 1% waren.

Diskrete Elektronenübergänge beim Stoßprozeß. Wenn der Einfluß des Gitters auf die Ausbeute sich nur als gering herausstellte, so bleibt trotzdem noch die Frage offen, wie weit der Einfluß des Gitters sich in diskreten Elektronenübergängen bei der Anregung der Sekundärelektronen bemerkbar macht. Einige Fragen dieser Art sind bereits gestreift worden. In der Ausbeutekurve wurden bei Primärspannungen $E_p < 50$ eV gelegentlich sekundäre Maxima oder Buckel gefunden, die geeignet wären, Hinweise auf diskrete Übergänge zu geben. Aber diese Buckel waren nur sehr wenig ausgeprägt, und an gleichen Materialien konnten von verschiedenen Bearbeitern die sekundären Maxima nicht immer identifiziert werden. Bei den schwachen Erscheinungen bleibt außerdem die Frage offen, ob diese Erscheinungen wirklich mit dem Grundmaterial zusammenhängen und nicht vielleicht durch adsorbierte Oberflächenschichten vorgetäuscht werden. Eine Deutung der Maxima durch diskrete Elektronenübergänge im Gitter des Festkörpers ist nicht einwandfrei gegeben, zumal die Maxima auch nicht mit zu erwartenden Übergängen identifiziert werden konnten.

Nicht anders ist die Lage bei den sekundären Maxima, die in den Kurven der Energieverteilung der Sekundärelektronen gefunden wurden. Die Bestätigung der bisher angegebenen sekundären Maxima durch weitere Messungen steht noch aus.

Nur in einem Punkt ist es gelungen, Übergänge im Festkörper nachzuweisen; bei den Übergängen aus den Röntgenniveaus der Atome des Körpers konnten von LANDER (5) Elektronen nachgewiesen werden, die auf Grund des AUGER-Effektes angeregt wurden. Eine Ergänzung dieser Messungen sind die früher liegenden Ergebnisse von RUTHEMANN (31), dem es bei der Geschwindigkeitsanalyse von Elektronen nach dem Durchgang durch Folien gelang, ebenfalls die Anregung der tiefen Niveaus nachzuweisen. Die Anzahl dieser Übergänge ist aber so gering, daß sie für eine theoretische Behandlung der Sekundäremission vorerst nicht ins Gewicht fallen.

Die weiteren Versuche von RUTHEMANN (32), aus dem Energieverlust von Primärelektronen beim Durchgang durch Folien auch Elektronenübergänge zwischen den höheren Bändern des Festkörpers zu finden, führten zwar zur Entdeckung der bekannten „diskreten Energieverluste“; diese ließen sich aber in kein Termschema ohne Zwang einordnen und sind wohl nach den Ergebnissen von BOHM und PINES (35) als Eigenschwingungen des Elektronengases zu deuten.

Hält man sich die verschiedenen Möglichkeiten vor Augen, bei denen diskrete Übergänge in den Metallen hätten zutage treten müssen, so ist man

geneigt, anzunehmen, daß in dem ganzen Bereich des Energieschemas der Metalle von der FERMI-Grenze bis zu mindestens 20 eV, in dem die Sekundärelektronen zweifellos entstehen, alle Übergänge erlaubt sind und in diesem Bereich keine Gruppe von Übergängen bemerkenswert höhere Übergangswahrscheinlichkeit hat, als die übrigen. Es sei denn, daß die Übergangswahrscheinlichkeit monoton von unten nach oben abnimmt.

Wechselwirkungen der Sekundärelektronen mit dem Gitterverband. Waren die experimentellen Hinweise auf die Elektronenübergänge bei der Entstehung der Sekundärelektronen schon schwach, so bestehen für die zweite Frage fast keine handgreiflichen Hinweise. Welchen Wechselwirkungen ist das Sekundärelektron auf seinem Weg zur Oberfläche unterworfen? Zweifellos überwiegt die Wechselwirkung mit den übrigen Metallelektronen diejenige mit dem Gitter, sonst wäre eine Temperaturabhängigkeit der Sekundärelektronenemission zu erwarten. Die einzige reale Größe, die wir besitzen, ist eine Angabe über die Lebensdauer des angeregten Zustandes, die sicher kleiner als 10^{-11} sec ist. Wir können daraus den Schluß ziehen, daß der Anregungszustand des Elektronengases sicher in dieser Zeit abgeklungen ist. Anhaltspunkte für einen theoretischen Ansatz sind hier keine gegeben.

Diffusion des Primärelektronenstrahls. Es wäre an der Stelle noch notwendig, den Einfluß der Diffusion des Primärstrahls auf die Sekundäremission zu besprechen. Da der Effekt aber für die Theorie zunächst zweitrangig ist, erübrigt es sich, hier näher darauf einzugehen.

§ 3. Übersicht über die Versuche der theoretischen Behandlung

Versuchen wir aus der Fülle der beschriebenen Erscheinungen die Basis für eine theoretische Behandlung zu finden, so können wir zusammenfassend feststellen: Die Ausbeutewerte, die Ausbeutekurven in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie und die Energieverteilungskurven zeigen bei den Metallen nur einen bemerkenswert kleinen Variationsbereich. Auch der Einfluß des Gitters auf die Ausbeutekurven ist erstaunlich gering. Der geringe Einfluß des Gitters drückt sich gleichfalls aus in der Unabhängigkeit der Sekundäremission von der Temperatur.

Aus all diesen Tatsachen sollte man folgern, daß die theoretische Behandlung der Sekundäremission der Metalle von relativ allgemeinen Voraussetzungen aus möglich sein müßte. Insbesondere scheinen die experimentellen Ergebnisse darauf hinzuweisen, daß die theoretische Behandlung von dem einfachen Modell eines freien Elektronengases aus schon zu einer genäherten Beschreibung der Vorgänge kommen müßte. Aber bereits die ersten theoretischen Arbeiten haben mehrere Schwierigkeiten aufgezeigt, die nicht ohne weiteres zu überwinden waren, so daß die Versuche, zu einer befriedigenden Theorie zu gelangen, bis in die Gegenwart reichen.

Zuerst hat 1932 FRÖHLICH (36) auf der Grundlage der BLOCHschen Leitfähigkeitstheorie der Metalle eine erste Theorie der Sekundäremission aufgestellt. Es gelang ihm, gewisse experimentelle Ergebnisse bezüglich der Ausbeute und der Geschwindigkeit der Sekundärelektronen wiederzugeben.

FRÖHLICH machte in seiner Arbeit besonders auf die Tatsache aufmerksam, daß wegen der Gültigkeit von Energie- und Impulssatz beim Stoßprozeß zwischen Primär- und Metallelekttronen letztere nur dann entgegen der Richtung des Primärstrahls beschleunigt werden können, wenn das Metallgitter an der Wechselwirkung beteiligt ist. Ein völlig freies Elektronengas kann also keine Sekundäremission zeigen. Ein Elektronengas ohne Berücksichtigung des Gitters, wie es als Modellvorstellung einer Theorie aus dem experimentellen Befund nahe liegen würde, genügt nicht zur Erklärung der Sekundäremission; es sei denn, daß die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander die Mitwirkung des Gitters ersetzen.

1939 verbesserte WOOLDRIDGE (37) die FRÖHLICHsche Theorie. Als Ergebnis gelang es ihm, die Ausbeutekurve in ihrem ganzen Verlauf befriedigend zu berechnen. Wie bei FRÖHLICH spielt das Gitter bei WOOLDRIDGE für die Erzeugung der Sekundärelektronen eine wesentliche Rolle.

Nachdem, ebenfalls 1939, bereits KADYSCHEWITSCH (38) in einer sehr komplizierten Arbeit gezeigt hatte, daß man auch ohne Berücksichtigung des Gitters beim Erzeugungsprozeß der Sekundärelektronen die Sekundäremission verstehen kann, wenn man nur die Wechselwirkung der Sekundärelektronen mit dem Gitter nach ihrer Erzeugung genügend berücksichtigt, wurden 1950 von BAROODY (16) alle wichtigen experimentellen Ergebnisse der Sekundäremission wenigstens qualitativ aus dem SOMMERFELDSchen Elektronengasmodell abgeleitet. Natürlich widerspricht das nicht der oben zitierten FRÖHLICHschen Behauptung, da ja das betrachtete Elektronengas, in der BAROODYschen Theorie, keineswegs „völlig frei“ ist.

Es entstand daraufhin die Frage, welcher der beiden Erzeugungsprozesse, der von WOOLDRIDGE unter Mitwirkung des Gitters, oder der von BAROODY ohne Mitwirkung des Gitters, der ausschlaggebende für die Sekundäremission sei. Im Verfolg dieser Frage stießen BAROODY (39) und MARSHALL (40) 1952 auf Inkonsistenzen der WOOLDRIDGESchen Theorie, die bislang unbemerkt geblieben waren. Diese machten eine bisher noch nicht abgeschlossene Neudiskussion der Theorie der WOOLDRIDGESchen Prozesse nötig.

Andererseits konnten DEKKER und VAN DER ZIEL (41) die WOOLDRIDGESche und die BAROODYsche Theorie aus einer allgemeinen Theorie der Sekundärelektronen-Erzeugung ableiten, wobei sie zugleich die BAROODYsche Theorie quantenmechanisch formulieren konnten. Die von BAROODY und MARSHALL aufgedeckten Schwierigkeiten der WOOLDRIDGESchen Theorie wurden davon aber nicht berührt.

Einen Fortschritt in bezug auf die oben aufgeworfene Frage brachte eine Arbeit von VAN DER ZIEL (42), der die Wechselwirkung der Elektronen untereinander insofern berücksichtigte, als er statt des bisher ausschließlich verwendeten COULOMB-Potentials als Störpotential das abgeschirmte COULOMB-Potential heranzog. Es scheint, daß dann die WOOLDRIDGESchen Prozesse gegenüber den BAROODYschen stark an Wichtigkeit einbüßen.

Neben diesem „Volumen-Effekt“ der Sekundäremission lag es nahe, in Analogie zum Photo-Effekt die Bedeutung des Potentialsprungs an der Oberfläche des Metalls für die Sekundäremission zu untersuchen. In diese Richtung zielende Rechnungen von WJATSKIN (43) führten diesen zu der Behauptung,

der „Oberflächeneffekt“ sei für die Sekundäremission in der Hauptsache verantwortlich; der Volumeffekt bringe nur gewisse Korrekturen. Da dieser Behauptung WJATSKINS von BAROODY (44) auf Grund neuerer, noch unveröffentlichter Rechnungen widersprochen wird, läßt sich auch über die Wichtigkeit des Oberflächeneffektes noch nichts Endgültiges aussagen. Im Nachfolgenden wird zunächst über die ursprüngliche Theorie von BAROODY berichtet. Alsdann folgen die Behandlung der allgemeinen Theorie von DEKKER und VAN DER ZIEL in der modifizierten Form und als Spezialfall davon die Theorie von WOOLDRIDGE mit den Einwänden von BAROODY und MARSHALL.

§ 4. Die Theorie von BAROODY

Die wesentlichen Voraussetzungen, die dieser Theorie zugrunde liegen, sind die folgenden:

1. Die Gesamtheit der Leitungselektronen wird durch eine ideale FERMI-Kugel mit dem Radius p_0 beschrieben.
2. Zur vereinfachten Behandlung des Stoßvorganges muß die Energie des Primärelektrons groß gegenüber der Energie der Metallelektronen sein, es soll etwa $E_p^0 > 100$ eV angenommen werden.
3. Die Primärelektronen sollen senkrecht auf die Oberfläche des Metalls auftreffen.
4. Die Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Gitter wird vernachlässigt.
5. Es wird die Existenz einer mittleren Wegstrecke l für elastische Streuungen der im Inneren des Metalls sich bewegenden Sekundärelektronen sowie einer mittleren Wegstrecke λ für die Absorption derselben gefordert.
6. Der Energieverlust der Primärelektronen soll dem WHIDDINGTONSchen Gesetz $E_p^2 = E_p^{02} - ax$ gehorchen.

Im Verlaufe der Wechselwirkung des Primärelektrons mit den Metallelektronen soll zunächst die Impulsübertragung auf ein Metallelektron bestimmt werden. Man geht dabei von der vereinfachenden Annahme aus, daß das Primärelektron seine Geschwindigkeit während des Prozesses praktisch nicht ändert. Legt man nun den Zeitpunkt $t = 0$ durch den Augenblick der größten Annäherung der wechselwirkenden Partikel fest, so herrscht völlige Symmetrie bezüglich der positiven und negativen Werte von t und man hat

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^2 \cdot \varrho}{(q^2 + V^2 t^2)^{3/2}} dt = \frac{2e^2}{V\varrho}$$

für den senkrecht zur Primärbahn übertragenen Impuls (Abb. 5). Der parallel zur Primärbahn übertragene Impuls verschwindet aus Symmetriegründen. Sämtliche Metallelektronen, die sich in einer dünnen Zylinderschale vom Radius ϱ und der Dicke $d\varrho$ um die Primärbahn befinden, erfahren somit einen Impulszuwachs Δp , und zwar wegen der senkrechten Inzidenz des Primärelektrons parallel zur Metalloberfläche. Die diesen Elektronen zugeordnete

FERMIKugel verschiebt sich also um Δp . Dabei entstehen Elektronen mit Impulsen $> p_0$, dem maximalen Impulsbetrag der FERMIKugel.

Da der Einfluß des Potentialsprungs an der Oberfläche auf die austretenden Sekundärelektronen von deren Energie abhängt, ist es für die Berechnung der Sekundäremission notwendig, die Energieverteilung der entstehenden Sekundärelektronen zu kennen. Dazu fragen wir nach der Zahl $G(\Delta p, \mu)$ von Elektronen im cm^3 , die nach einem Stoß der eben betrachteten Art einen Impuls $> \mu p_0$ haben, wobei μ eine reine Zahl ist, die hier offenbar auf den Bereich $\mu \geq 1$ beschränkt werden kann. Aus Abb. 6 geht hervor, daß zur Berechnung von $G(\Delta p, \mu)$ das schraffierte Gebiet zwischen den beiden Kugeloberflächen im Impulsraum zu bestimmen ist. Da nur Elektronen mit $\mu \geq 1$ interessieren (d. h. das schraffierte Gebiet soll außerhalb der Kugel mit p_0 um den Nullpunkt liegen), hat man für Δp zunächst die Bedingung:

$$\frac{\Delta p}{p_0} \geq \mu - 1,$$

wie man sich an Hand der Abb. 6 leicht überlegt. Damit das schraffierte Gebiet keine Vollkugel ist, muß man die zweite Bedingung hinzunehmen:

$$\frac{\Delta p}{p_0} \leq \mu + 1.$$

Unter der Voraussetzung:

$$\mu - 1 \leq \frac{\Delta p}{p_0} \leq \mu + 1$$

berechnet sich dann das fragliche Volumen elementar zu:

$$\frac{\pi p_0^3}{12s} \{ -s^4 + 6(\mu^2 + 1)s^2 - 8(\mu^3 - 1)s + 3(\mu^2 + 1)^2 \}; \quad s = \frac{\Delta p}{p_0}.$$

Da sich im Einheitsvolumen des Phasenraumes $2/h^3$ Teilchen befinden, beträgt die Zahl der im cm^3 mit Impulsen $> \mu p_0$ vorhandenen Elektronen

$$G(s, \mu) = \frac{\pi p_0^3}{6h^3s} \{ -s^4 + 6(\mu^2 + 1)s^2 - 8(\mu^3 - 1)s + 3(\mu^2 + 1)^2 \}.$$

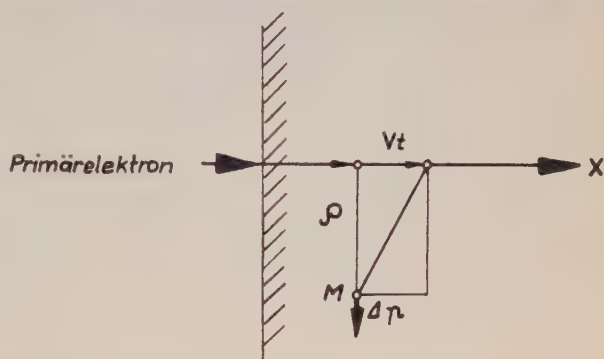


Abb. 5. Zum Stoßprozeß eines Primärelektrons mit einem Metallelektron (M).

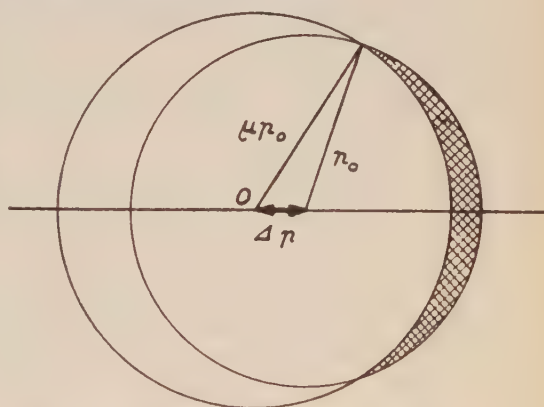


Abb. 6. Impulsraum zur Berechnung der Anzahl der Elektronen mit einem Impuls $> \mu p_0$.

Im Falle, daß das schraffierte Gebiet zur Kugel wird, d. h. bei $s \geq \mu + 1$ ist natürlich:

$$G(s) = \frac{8\pi p_0^3}{3h^3}.$$

Um nun die Zahl $N(\mu, x)$ der pro cm Weg des Primärelektrons in der Tiefe x erzeugten Sekundärelektronen mit Impulsen $> \mu p_0$, zu erhalten, ist $G(s, \mu)$ mit dem Volumen

$$2\pi \rho d\rho = -\frac{8\pi e^4}{V^2 p_0^2} \cdot \frac{ds}{s^3}$$

zu multiplizieren und über s zu integrieren. Die untere Grenze ist dabei $s = \mu - 1$, der oberen soll entsprechen: $\Delta p = mV$. In der Nähe dieser oberen

Grenze gelten zwar die Voraussetzungen über den Stoßvorgang nicht mehr annähernd, aber diese Stöße sind wegen des kleinen Stoßparameters ρ gegenüber den anderen an Zahl weit unterlegen, weswegen der Fehler nicht beträchtlich sein wird. Die Integration liefert dann für die oben definierte Zahl von Sekundärelektronen:

$$N(\mu, x) = \frac{32\pi^2 e^4 p_0}{3h^3 V_{(x)}^2 (\mu^2 - 1)},$$

wobei noch

$$mV \gg (\mu + 1) p_0$$

berücksichtigt ist. Mittels

$$E_m = \frac{p_0^2}{2m}$$

kann man das umschreiben in

$$N(\mu, x) = \frac{B E_m^{1/2}}{E_p(x) (\mu^2 - 1)}, \quad B = 2,95 \cdot 10^8 (\text{eV})^{1/2} \text{ cm}^{-1}. \quad (1)$$

Aus dieser Formel hat BAROODY abgeschätzt, daß für $E_p \approx 100 \text{ eV}$ auf je 10 \AA Weg des Primärelektrons etwa ein Sekundärelektron erzeugt wird, mit genügend Energie, um den Potentialwall an der Oberfläche zu überwinden. Die Zahl der Sekundärelektronen mit einem Impuls μp_0 bzw. einer Energie E erhält man aus $N(\mu, x)$, indem man bildet (Abb. 7):

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial N}{\partial \mu} &= \frac{2 B E_m^{1/2} \mu}{E_p \cdot (\mu^2 - 1)^2}, \quad \mu = \frac{1}{p_0} (2mE)^{1/2}, \quad E > E_m; \\ -\frac{\partial N}{\partial E} &= -\frac{\partial N}{\partial \mu} \frac{d\mu}{dE} = \frac{B E_m^{1/2} p_0^2}{2 E_p m (E - E_m)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Mit der Aufstellung der Formel für $N(\mu, x)$ ist der erste Teil der Theorie bewältigt: Die Berechnung des Erzeugungsprozesses der Sekundärelektronen.

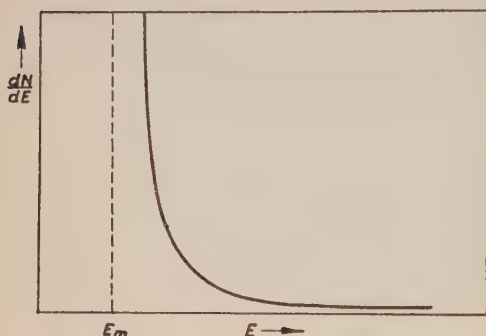


Abb. 7. Energiespektrum der im Metall angeregten Sekundärelektronen.

Im weiteren hat man nun die Wechselwirkung der Sekundärelektronen mit dem Metallverband (Gitter und Elektronengas) zu betrachten. Wie schon erwähnt, geschieht das durch die Einführung zweier mittlerer Weglängen für Streuung am Gitter und Absorption im Elektronenplasma, l und λ . BAROODY berechnet das Verhalten der Sekundärelektronen nur für die beiden Grenzfälle $l \gg \lambda$ (Einzelstreuung) und $l \ll \lambda$ (Vielfachstreuung), von denen er zeigen kann, daß sie bezüglich der Abhängigkeit der Ausbeute von der Austrittsarbeit praktisch zum gleichen Resultat führen, weswegen die Fälle $l \approx \lambda$ nicht extra betrachtet zu werden brauchen. Es ist an dieser Stelle wichtig sich klarzumachen, daß Elektronen die Oberfläche nicht erreichen können, ohne wenigstens einmal nach ihrer Erzeugung gestreut zu werden, da sie sich ja unmittelbar nach der Wechselwirkung mit dem Primärelektron fast parallel zu derselben bewegen. In diesem Zusammenhang schloß FRÖHLICH 1932, daß *beim Erzeugungsakt freie* Elektronen keine Sekundäremission zeigen können. Es ist klar, daß diese Behauptung nur so lange gilt, als man die Wechselwirkung der Sekundärelektronen mit dem Metall *nach* ihrer Erzeugung außer acht läßt.

Die Ausbeute. Zunächst wird der Fall der Einzelstreuung betrachtet ($l \gg \lambda$). Man sucht also die Zahl der Elektronen, die von einem Primärelektron erzeugt, einmal gestreut, aus dem Metall austreten. Dazu beachtet man zunächst, daß die Wahrscheinlichkeit eines ersten Stoßes im Abstand zwischen r und $r + dr$ gemessen vom Erzeugungsort, gegeben ist durch: $e^{-\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{\lambda}\right)r} \cdot \frac{dr}{l}$, also die Wahrscheinlichkeit der isotropen Streuung in den Einheitswinkel irgendwo:

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\infty e^{-\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{\lambda}\right)r} \cdot \frac{dr}{l} = \frac{1}{4\pi\sigma l}, \quad \sigma = \frac{1}{l} + \frac{1}{\lambda}.$$

Bezeichnet man mit q den cos des Winkels zwischen der Bahnrichtung nach dieser Streuung und der äußeren Normalen, so ist die Streuwahrscheinlichkeit in das Element dq gegeben durch:

$$\frac{1}{4\pi\sigma l} \int_0^{2\pi} d\varphi dq = \frac{dq}{2\sigma l}.$$

Fand die Erzeugung in der Tiefe x statt, so gilt das auch für die erste Streuung. Findet also keine weitere Streuung statt, so hat das Teilchen noch den Weg $\frac{x}{q}$ bis zur Oberfläche zurückzulegen, was wieder mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\sigma \frac{x}{q}}$ geschieht. Bezeichnet man mit $n(q, x)$ die Zahl von Sekundärelektronen, die in der Tiefe x pro cm Weg des Primärteilchens mit einer so großen Energie erzeugt werden, daß sie unter dem Winkel $\arccos q$ auf die Oberfläche treffend, diese nach außen verlassen können, so erhält man also nach BAROODY für

die pro Primärelektron emittierte Zahl von Sekundärelektronen, d. h. die Ausbeute:

$$\delta_1 = \frac{1}{2 l \sigma} \int_0^1 \int_0^\infty n(q, x) e^{-\sigma \frac{x}{q}} dq dx.$$

Es ist noch der Zusammenhang zwischen $n(q, x)$ und $N(\mu, x)$ herzustellen; dabei muß offenbar die effektive Austrittsarbeit Φ auftreten. Die Summe $\Phi + E_m$ ist der Potentialsprung an der Oberfläche. Definiert man nun einen kritischen Impuls $\mu_0 p_0$ durch:

$$\mu_0^2 \frac{p_0^2}{2m} = \Phi + E_m, \quad \text{also} \quad \mu_0^2 = 1 + \frac{\Phi}{E_m},$$

so ist das gerade derjenige Impuls, den ein Elektron besitzen muß, um bei senkrechter Inzidenz noch entweichen zu können. Dabei ist die Oberfläche als völlig glatt und rein vorausgesetzt. μ_0^2 variiert für die verschiedenen Metalle zwischen 1,5 und 2.

Nach dem Gesagten gilt dann offenbar die Beziehung

$$n(q, x) = N\left(\frac{\mu_0}{q}, x\right) = \frac{B E_m^{1/4}}{E_p \left[\left(\frac{\mu_0}{q}\right)^2 - 1\right]} = \frac{B E_m^{1/4} q^2}{E_p (\mu_0^2 - q^2)}.$$

Beachtet man noch nach Voraussetzung:

$$E_p^2 = E_p^{02} - ax,$$

so erhalten wir:

$$\delta_1 = \frac{B E_m^{1/4}}{2 l \sigma} \int_0^1 \int_0^{\frac{E_p^{02}}{a}} \frac{q^2 e^{-\sigma \frac{x}{q}}}{(E_p^{02} - ax)^{1/2} (\mu_0^2 - q^2)} dq dx.$$

Die an der oberen Grenze auftretende Singularität läßt das Integral konvergent.

Zur Berechnung des Integrals verwendet man nach BRUINING die Substitutionen:

$$x = \frac{E_p^{02} - ay^2}{a}, \quad q^{1/2} = \omega.$$

Dadurch wird:

$$\delta_1 = \frac{2 B E_m^{1/4}}{l \sigma^{1/2} a^{1/2}} \int_1^\infty F(H\omega) \frac{d\omega}{\omega^4 (\mu_0^2 \omega^4 - 1)},$$

mit

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt \quad \text{und} \quad H^2 = \frac{E_p^{02} \sigma}{a}.$$

Nun hat der Faktor $\frac{1}{\omega^4 (\mu_0^2 \omega^4 - 1)}$ an der Stelle $\omega = 1$ ein scharfes Maximum, weshalb BAROODY das Integral genähert gleich

$$\delta_1 = \frac{2 B E_m^{1/2}}{l \sigma^{3/2} a^{1/2}} F(H) \int_1^\infty \frac{d\omega}{\omega^4 (\mu_0^2 \omega^4 - 1)}$$

gesetzt. Damit ist in der betrachteten Näherung ($l \gg \lambda$) der Zusammenhang zwischen der Ausbeute und der Primärenergie $E_p = \left(\frac{a}{\sigma}\right)^{1/2} H$ hergestellt. —

Wir wenden uns nun der Näherung zu, die der Beziehung $l \ll \lambda$ entspricht. Nach (2) sind die im Intervall $d\mu$ erzeugten Sekundärelektronen gegeben durch:

$$-\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{2 B E_m^{1/2} \mu}{(E_p^2 - ax)^{1/2} (\mu^2 - 1)^2},$$

und zwar war dies die Zahl der pro cm Primärweg in cm^3 erzeugten Sekundärelektronen. Offenbar ist diese gleich derjenigen Zahl erzeugter Teilchen, die pro sec in cm^3 gebildet werden, wenn die Stromdichte der Primärteilchen gleich eins ist.

Da es sich im vorliegenden Fall um eine Art Diffusionsprozeß handelt, wird man versuchen, die allgemeine Diffusionsgleichung im Eindimensionalen anzuwenden:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial x} = -\frac{\eta}{\tau}.$$

Dabei bedeuten: $\eta(x, t)$ die Dichte der diffundierenden Elektronen, s die Stromdichte derselben, $\tau = \frac{\lambda}{v}$ ihre mittlere Lebensdauer.

Man kann vereinfachend $\frac{\partial \eta}{\partial t} = 0$ annehmen. Mittels des allgemeinen Ansatzes $s = -D \frac{d\eta}{dx}$ wird also:

$$D\tau \frac{d^2 \eta}{dx^2} = \eta$$

mit der Lösung:

$$\eta = \eta_0 \exp[-x(D\tau)^{-1/2}] = \eta_0 \exp\left(-\frac{x}{L}\right).$$

$$L = (D\tau)^{1/2} = \left(\frac{lv}{3} \frac{\lambda}{v}\right)^{1/2} = \left(\frac{l\lambda}{3}\right)^{1/2}$$

ist die Diffusionslänge. Für die Zahl der aus der Tiefe x mit der Energie $\frac{(\mu p_0)^2}{2m}$ durch Diffusion an die Oberfläche gelangenden Partikel hat man also:

$$\frac{2 B E_m^{1/2} e^{-\frac{x}{L}}}{(E_p^2 - ax)^{1/2} (\mu^2 - 1)^2} \mu d\mu dx \quad (3)$$

Der Potentialsprung an der Oberfläche verhindert nun aber den Austritt einiger dieser Elektronen. Ist β der Einfallswinkel eines Sekundärelektrons mit dem Impuls μp_0 , so ist notwendig und hinreichend für die Überwindung der Potentialschwelle, daß gilt: $\mu \cos \beta \geq \mu_0$, d. h. ein Elektron des Impulses μp_0 kann nur austreten, wenn es im Winkelbereich

$$0 \leq \beta \leq \beta_\mu = \arccos \frac{\mu_0}{\mu}$$

auftritt. Nimmt man isotrope Winkelverteilung der auftreffenden Elektronen an, so tritt folgender Bruchteil aus:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\beta_\mu} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1 - \cos \beta_\mu = \frac{\mu - \mu_0}{\mu}.$$

Damit ist (3) zu multiplizieren. Die Ausbeute erhält man dann durch Integration über x und μ , wobei die x -Integration wie oben verläuft:

$$\delta_D = \frac{4 B E_m^{1/2} L^{1/2}}{a^{1/2}} F \left(\frac{E_p^0}{(aL)^{1/2}} \right) \int_{\mu_0}^{\infty} \frac{\mu - \mu_0}{(\mu^2 - 1)^2} d\mu. \quad (4)$$

Bis auf die Ersetzung von σ^{-1} durch L ist die Abhängigkeit der Ausbeute von der Primärenergie dieselbe wie bei der Näherung mit Einzelstreuung. Diese Abhängigkeit des δ von der Primärenergie findet sich u. a. auch schon bei BRUINING (2), der ohne nähere Begründung die Zahl der pro cm Primärweg erzeugten Sekundärelektronen proportional $-\frac{dE_p}{dx}$, ihre Absorption bis zur Oberfläche proportional e^{-ax} setzte. Man sieht sofort, daß dieser Ansatz wieder auf

$$\delta = \text{const } F \left\{ \left(E_p^0 \frac{a}{\alpha} \right)^{1/2} \right\}$$

führt. Nach BRUINING hat die Funktion $F(x)$ an der Stelle $x = 0,92$ ihr einziges Maximum, d. h. es gilt:

$$\delta_{\max} = \text{const } F(0,92) \quad \text{und} \quad E_{p\max}^0 = 0,92 \left(\frac{a}{\alpha} \right)^{1/2}.$$

Damit erhält man sofort:

$$\frac{\delta}{\delta_{\max}} = \frac{1}{F(0,92)} F \left(0,92 \frac{E_p^0}{E_{p\max}^0} \right) = 1,85 F \left(0,92 \frac{E_p^0}{E_{p\max}^0} \right).$$

Trägt man also danach $\frac{\delta}{\delta_{\max}}$ gegen $\frac{E_p^0}{E_{p\max}^0}$ auf, so erhält man für alle Metalle eine einzige Kurve (siehe Kurve *a*, Abb. 8). Wie schon bemerkt, fand BAROODY, daß sich auch alle gemessenen Ausbeutewerte der verschiedenen Metalle in einen engen Streubereich einordnen lassen, der allerdings merklich über der theoretischen Kurve liegt (Abb. 8, Kurve *b*). Die Übereinstimmung zwischen

der theoretischen Kurve und den Meßergebnissen wird jedoch besser, wenn man bei den Messungen den Anteil der rückdiffundierten Elektronen berücksichtigt. Bezüglich der Ausbeute kann man also abschließend sagen, daß die BAROODYSche Theorie den Gang derselben in Abhängigkeit von der Primärenergie wenigstens qualitativ richtig wiedergibt.

Das Energiespektrum der emittierten Sekundärelektronen: Man unterscheidet zweckmäßigerweise zwischen den Spektren der „Normalenergie“ $\frac{1}{2} m v_x^2$ und der Gesamtenergie $\frac{1}{2} m v^2$.

Zwischen dem ersten und Änderungen der Austrittsarbeit Φ besteht ein leicht zu übersehender Zusammenhang. Seien nämlich die den Austritts-

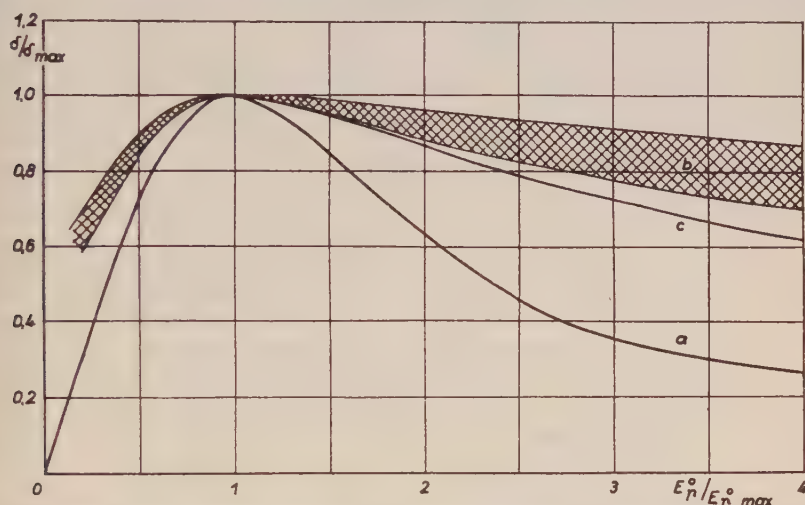


Abb. 8. Vergleich der theoretischen Ausbeutekurve mit den Messungen. a) Theoretische Kurve, b) Streubereich der Ausbeutekurven verschiedener Metalle, c) Ausbeutekurve von Nickel, die bez. der rückdiffundierten Elektronen korrigiert wurde.

arbeiten Φ_1 und Φ_2 bei gleichem E_m und E_p^0 zugeordneten Ausbeuten δ_1 und δ_2 . Im zweiten Falle verliert dann ein austretendes Elektron an Normalenergie $\frac{1}{2} m v_x^2$ um $\Phi_2 - \Phi_1$ mehr als im Falle 1. Fragen wir nun nach der Zahl von Elektronen, die im Falle 1 nach dem Austritt einer Normalenergie $\geq E$ haben, so ist dieselbe offensichtlich gleich der Zahl aller der Elektronen, die im Falle 2 überhaupt austreten können, wenn gilt: $\Phi_2 = \Phi_1 + E$. Der Bruchteil dieser Elektronen ist gegeben durch $\frac{\delta_1}{\delta_2}$, wobei sich alle Faktoren fortheben, die μ nicht enthalten.

Es zeigt sich nun, wie schon erwähnt, daß die beiden oben betrachteten Grenzfälle $l \ll \lambda$ und $l \gg \lambda$ bei der Berechnung von δ Abhängigkeiten von μ_0 ergeben, die nicht sehr verschieden voneinander sind, nämlich:

$$\delta_1 \sim \frac{\zeta}{7} + \frac{\zeta^2}{11} + \frac{\zeta^3}{15} + \dots \quad \text{und} \quad \delta_D \sim \frac{\zeta}{6} + \frac{\zeta^2}{10} + \frac{\zeta^3}{14} + \dots, \quad \zeta = \frac{1}{\mu_0^2}.$$

Ihrer größeren Einfachheit wegen rechnet BAROODY im weiteren stets mit der zweiten Näherung ($l \ll \lambda$), die, in geschlossener Form, dem folgenden Ausdruck proportional ist:

$$\mu_0 \operatorname{Ar} \operatorname{Ctg} \mu_0 - 1.$$

Nach obigem erhält man also für den Bruchteil derjenigen Elektronen, die nach dem Austritt eine Normalenergie

$$\frac{1}{2} m v_x^2 > E$$

besitzen:

$$\frac{\mu_1 \operatorname{Ar} \operatorname{Ctg} \mu_1 - 1}{\mu_0 \operatorname{Ar} \operatorname{Ctg} \mu_0 - 1} \quad (5)$$

mit:
$$\mu_1^2 = 1 + \frac{\Phi + E}{E_m} = \mu_0^2 + \frac{E}{E_m} = \mu_0^2 + \frac{\mu_0^2 - 1}{\Phi} E.$$

Aus Abb. 9 erkennt man, daß der Ausdruck (5) von

$$\mu_0 \ (1,5 < \mu_0^2 < 2,0)$$

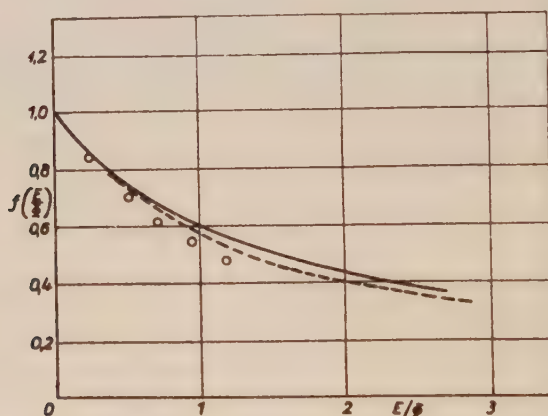


Abb. 9. Verteilung der „Normal-Energie“ der Sekundärelektronen. Ausgezogene Kurve: $\mu_0^2 = 1,6$. Gestrichelte Kurve: $\mu_0^2 = 2,0$.

kaum abhängt. Von TRELOAR (45) angegebene Meßwerte an Mo sind mit den berechneten Kurven in guter Übereinstimmung.

Um die Gesamtenergieverteilung zu berechnen, erinnern wir uns, daß die Gesamtzahl der austretenden Elektronen nach (4) gegeben war durch:

$$\delta = C \int_{\mu_0}^{\infty} \frac{\mu - \mu_0}{(\mu^2 - 1)^2} d\mu.$$

Wir fragen wieder zunächst nach der Zahl derjenigen Elektronen, die mit

Energien $> E$ austreten. Dazu beachten wir, daß mit der Energie $\mu^2 \cdot \frac{p_0^2}{2m}$ von innen auftreffende Elektronen die kinetische Energie

$$\mu_0^2 \frac{p_0^2}{2m} = E_m + \Phi$$

beim Austritt verlieren, d. h. es verbleibt ihnen an kinetischer Energie

$$(\mu^2 - \mu_0^2) \frac{p_0^2}{2m}.$$

Diese soll $> E$ sein. Daraus folgt für μ die Ungleichung:

$$\mu^2 > \mu_0^2 + (\mu_0^2 - 1) \frac{E}{\Phi} = \mu_1^2.$$

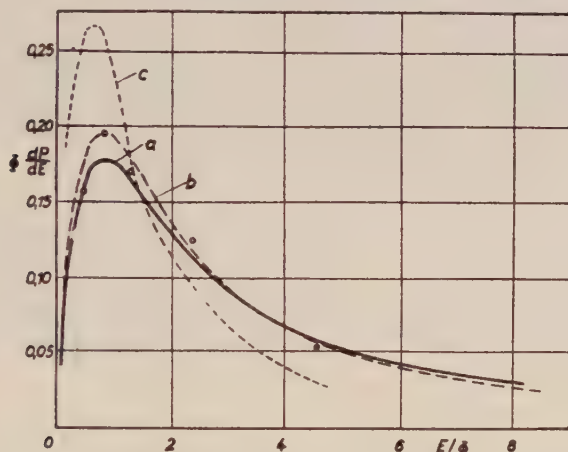


Abb. 10. Energieverteilung der Sekundärelektronen. a) Theoretische Verteilungskurve: ($\mu_0^2 = 1,6$), b) Theoretische Verteilungskurve ($\mu_0^2 = 2,0$), c) Messungen von KOLLATH an Mo, Kreise: Messungen von HAWORTH an Mo.

Um die fragliche Elektronenanzahl zu erhalten, haben wir demnach zu berechnen:

$$C \int_{\mu_1}^{\infty} \frac{\mu - \mu_0}{(\mu^2 - 1)^2} d\mu.$$

Der entsprechende Bruchteil wird also:

$$P(E) = \frac{\int_{\mu_1}^{\infty} \frac{\mu - \mu_0}{(\mu^2 - 1)^2} d\mu}{\int_{\mu_0}^{\infty} \frac{\mu - \mu_0}{(\mu^2 - 1)^2} d\mu}$$

Die Energieverteilung erhalten wir wieder durch Bildung von:

$$-\frac{dP}{d\left(\frac{E}{\Phi}\right)} = -\frac{dP}{d\mu_1} \frac{d\mu_1}{d\left(\frac{E}{\Phi}\right)} = \frac{\mu_1 - \mu_0}{(\mu^2 - 1)^2} \cdot \frac{\mu_0^2 - 1}{2\mu_1} \left/ \int_{\mu_0}^{\infty} \frac{\mu - \mu_0}{(\mu^2 - 1)^2} d\mu \right.$$

Wie man der Abb. 10 entnimmt, ist die Übereinstimmung qualitativ gut. Insbesondere sieht man wieder die fast völlige Unabhängigkeit des Spektrums von μ_0 .

Der in Abb. 10 auftretende enge Streubereich der Spektralkurven darf jedoch (trotz äußerlicher Ähnlichkeit) nicht mit dem von KOLLATH (Abb. 4) experimentell festgestellten Streubereich identifiziert werden, da in der theoretischen

Kurve $\frac{dP}{d\varepsilon} = \Phi \frac{dP}{dE}$ über $\varepsilon = \frac{E}{\Phi}$ aufgetragen ist.

Die Winkelverteilung der austretenden Sekundärelektronen. Der Abb. 11 entnimmt man folgende beiden Beziehungen für den Austritt des Sekundärelektrons aus dem Metall:

$$\mu \sin \beta = \mu' \sin \Theta, \quad \mu_0^2 + \mu'^2 = \mu^2.$$

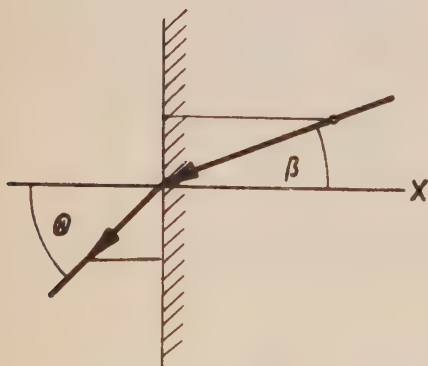


Abb. 11. Austritt eines Elektrons an der Oberfläche des Metalls.

Dabei bedeutet $\mu' p_0$ den Impuls des äußeren Sekundärelektrons. Daraus erhält man folgende Beziehung zwischen dem Einfallswinkel β und dem Ausfallswinkel Θ für ein Elektron mit dem Impuls μp_0 im Metall:

$$\sin \Theta = \frac{\mu \sin \beta}{(\mu^2 - \mu_0^2)^{1/2}}.$$

Daraus folgt, daß für Elektronen, die unter einem Winkel β einfallen und unter einem Winkel $\leq \Theta$ ausfallen sollen, gelten muß:

$$\frac{\mu}{(\mu^2 - \mu_0^2)^{1/2}} \leq \frac{\sin \Theta}{\sin \beta}$$

oder:

$$\mu^2 \geq \mu_0^2 \frac{\sin^2 \Theta}{\sin^2 \Theta - \sin^2 \beta} = \mu_k^2.$$

Nach (1) ist die Zahl der Elektronen mit Impulsen $\geq \mu_k p_0$ proportional

$$\frac{1}{(\mu_k^2 - 1)} = \frac{\sin^2 \Theta - \sin^2 \beta}{(\mu_0^2 - 1) \sin^2 \Theta + \sin^2 \beta}.$$

Benutzt man wieder die Annahme isotropen Einfalls der Sekundärelektronen, so erhält man für diejenigen Elektronen, die unter Winkeln $\leq \Theta$ austreten, den Ausdruck:

$$f(\Theta) = \text{Const} \int_0^\Theta \frac{(\sin^2 \Theta - \sin^2 \beta) \sin \beta}{(\mu_0^2 - 1) \sin^2 \Theta + \sin^2 \beta} d\beta.$$

Abb. 12 zeigt $\frac{f(\Theta)}{f(\frac{\pi}{2})}$ in Abhängigkeit von Θ . Man erkennt die gute Überein-

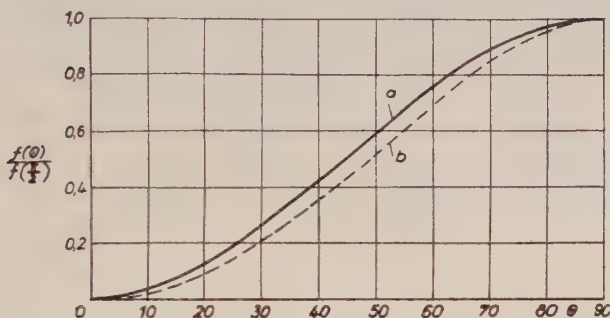


Abb. 12. Winkelverteilung der austretenden Sekundärelektronen. a) experimentelle Kurve, b) theoretische Kurve.

stimmung mit dem Experiment, das für die in den räumlichen Einheitswinkel emittierten Sekundärelektronen Proportionalität mit $\cos \Theta$ ergibt.

§ 5. Bemerkungen zur BAROODYschen Theorie

1. Es muß zunächst grundsätzlich als ein ernsthafter Mangel der BAROODYschen Theorie angesehen werden, daß sie naturgemäß keine Auskunft darüber geben kann, wie groß der Anteil mehr oder weniger stark gebundener Metallelektronen an der Sekundäremission ist. Diese Lücke schließt zum Teil die weiter unten zu behandelnde quantenmechanische Theorie von VAN DER ZIEL.

2. Die Beschreibung der Wechselwirkung der inneren Sekundärelektronen mit dem Metall durch die Einführung der beiden Wegstrecken μ und λ ist gewiß nicht endgültig befriedigend, wie die Behandlung des Diffusionsprozesses der Sekundärelektronen überhaupt der wundeste Punkt der Theorie ist. Auf ihrem Weg zur Oberfläche erfahren die Elektronen eben nicht nur elastische Streuung und Absorption, sondern auch Abbremsung durch unelastische Stöße. Für die sehr nahe der Oberfläche ausgelösten Sekundärelektronen braucht diese Bremsung nicht unbedingt zur Absorption zu führen, d. h. die verlangsamten Elektronen werden zum Teil noch das Metall verlassen können. Natürlich verändert dieser „slowing down“-Effekt u. a. auch das Energiespektrum.

Zur Behandlung dieser Bremsdiffusion bietet sich die FERMISCHE „age-Theorie“ an, die auf der bekannten age-Gleichung basiert, die unter gewissen Näherungsannahmen aus der allgemeinen BOLTZMANNschen Transportgleichung resultiert:

$$\frac{\partial^2 \bar{\varrho}}{\partial x^2} = \frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \tau}.$$

Dabei ist $\bar{\varrho}(x, \tau)$ die sog. „slowing-down“-Dichte, τ die „age-Variable“. Sie ist folgendermaßen definiert: Sei E_0 die Energie, die den Sekundärelektronen nach ihrer Erzeugung zukommt, $\bar{l}(E)$ die mittlere freie Wegstrecke für Zusammenstöße, bei denen das Sekundärelektron einen mittleren Energieverlust $\varepsilon(E)$ erleidet, dann ist nach Definition:

$$\tau(E) = \int_E^{E_0} \frac{\bar{l}^2(E)}{3 \varepsilon(E)} dE.$$

Die „slowing-down“-Dichte selbst schließlich ist definiert durch:

$$\bar{\varrho} = \frac{v}{\bar{l}} \varrho(x, E),$$

wobei $\varrho(x, E)$ die Dichte der Sekundärelektronen der Energie E an der Stelle x ist.

Man hat nun lediglich die mit der Wärmeleitungsgleichung identische age-Gleichung mit den dem jeweiligen Problem angepaßten Randbedingungen für $\bar{\varrho}(0, \tau)$, $\bar{\varrho}(\infty, \tau)$, $\bar{\varrho}(x, 0)$ zu lösen. Auf diese Art behandelte z. B. HEBB (46) das Problem der Diffusion von Photoelektronen in Alkalihalogeniden mit Erfolg. Ausbeute und Geschwindigkeitsspektrum können dann aus $\bar{\varrho}(x, \tau)$ durch einfache Integration berechnet werden. — Eine andere Methode, die sich insbesondere für die Berechnung des Energiespektrums eignet, geht von der mit Quelldichte $Q(x, E)$ formulierten age-Gleichung aus:

$$\frac{\bar{l}^2}{3} \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} + \varepsilon \frac{\partial \varrho}{\partial E} + Q(x, E) = 0.$$

Für $Q(x, E)$ wird dann etwa der Wert aus Gleichung (2) verwendet. Damit ist auch über $\bar{\varrho}(x, 0)$ verfügt.

Auf diese Weise kann man unter vereinfachenden Voraussetzungen für \bar{l} und ε recht einfach für jedes Quellspektrum $Q(x, E)$ das zugehörige Geschwindigkeitsspektrum der auf die innere Oberfläche fallenden Elektronen berechnen. Führt man das etwa für ein Spektrum $Q(x, E)$ aus, das dem in Abb. 7 gezeichneten entspricht, so findet man, daß das Energiespektrum der inneren einfallenden Elektronen qualitativ sich nicht wesentlich vom Quellspektrum unterscheidet (48). Das Maximum im Energiespektrum kommt allein durch den Potentialsprung an der Oberfläche zustande.

3. Gegenseitige Elektronenwechselwirkung. Die Vernachlässigung derselben ist bekanntlich ein Charakteristikum der üblichen Theorie der Metalle, die ja eine Einteilchen-Näherung darstellt. Inwiefern die Elektronen

wechselwirkung von wesentlichem Einfluß auf die Sekundäremission ist, läßt sich heute noch nicht endgültig sagen; jedoch zeigt auch hier wieder dieschon oben zitierte Arbeit von VAN DER ZIEL gewisse Ansatzpunkte zur Behandlung dieses Problems, weshalb wir auf diese Frage dort noch einmal zurückkommen werden.

4. Vernachlässigung der Wechselwirkung der Primärteilchen mit dem Gitter. Gewisse Differenzen zwischen der Theorie und den experimentellen Ergebnissen rühren zweifellos auch daher, daß die Wechselwirkungen des Primärelektrons mit den Gitteratomen nicht berücksichtigt wurden. Neben den BRAGGSchen Reflexionen, von denen wir hier absehen wollen, erleidet der Primärstrahl außerdem eine starke Diffusion beim Eindringen in den Festkörper. Aus dem Durchgang von Elektronenstrahlen durch Folien kann man sich ein befriedigendes Bild machen über den Verlauf des Strahles im Inneren des Körpers.

Die Elektronen des Strahles erleiden neben den unelastischen Stößen mit den freien Elektronen auch elastische Stöße an den Kernen der Gitteratome. Infolge dieser elastischen Streuung verlassen die Primärelektronen zunehmend ihre gradlinige Bahn, und man kann zwei Etappen des Strahlverlaufes unterscheiden.

a) Die Mehrzahl der Elektronen des Strahls dringt gradlinig in den Körper ein, nur ein kleiner Bruchteil der Elektronen verläßt infolge von Einzelstreuung den Strahl. Bei höheren Primärenergien ist die Länge des gradlinigen Bahnstücks sicher vergleichbar mit der Tiefe d_s , aus der Sekundärelektronen gerade noch austreten können. Für diesen Teil des Strahles hat der theoretische Ansatz zweifellos volle Gültigkeit.

b) Das gradlinige Stück des Strahls geht dann nach einem kurzen Zwischengebiet mit Mehrfachstreuungen in ein Gebiet vollständiger Diffusion über. In dem Gebiet haben alle Elektronen mehrfache starke Ablenkungen erfahren; ein Teil ist sogar aus ihrer ursprünglichen Richtung um mehr als 90° abgelenkt. Diese können dann als rückdiffundierte Elektronen wieder die Oberfläche erreichen. Der Anteil der rückdiffundierten Elektronen ist von der Kernladungszahl des Metalls abhängig, er kann bis auf 50% der Primärelektronen ansteigen.

Die rückdiffundierten Elektronen erzeugen in der Schicht nahe der Oberfläche ebenfalls Sekundärelektronen. Diese addieren sich dem Sekundärelektronenanteil, der bei dem Eintritt der Primärelektronen erzeugt wird.

Der theoretische Ansatz, der nur die Sekundärelektronen betrachtet, die auf dem gradlinigen Teil des Elektronenstrahles im Metall entstehen, erfaßt zweifellos nur einen Teil der Sekundärelektronen. Die Unterschiede zwischen der theoretischen und den experimentellen Ausbeutekurven bei höheren Primärenergien können zum Teil auf diesem Effekt beruhen.

Es ist noch zu bemerken, daß auch gewisse Erscheinungen bei der Abhängigkeit der Ausbeute von dem Einfallswinkel der Primärelektronen durch die Diffusion des Primärstrahls beherrscht werden.

5. WHIDDINGTONSches Gesetz. Unter der Voraussetzung, der Energieverlust der Primärelektronen sei in der Hauptsache auf die Erzeugung von Sekundärelektronen zurückzuführen, ist die Forderung der Gültigkeit des

WHIDDINGTONSchen Gesetzes überflüssig, wie man elementar unmittelbar sieht:

$$-\frac{dE_p}{dx} = \int_{\varrho_{\min}}^{\varrho_{\max}} n 2\pi \varrho d\varrho \frac{1}{2m} (\Delta p)^2 = \frac{4\pi n e^4}{m V^2} \lg \frac{\varrho_{\max}}{\varrho_{\min}} = \frac{2\pi n e^4}{E_p} \lg \frac{\varrho_{\max}}{\varrho_{\min}} \cong \frac{a}{2 E_p}.$$

§ 6. Die halbempirische Theorie von BRUINING und JONKER

Von den Vorstellungen BAROODYS abweichende Ansichten vertritt JONKER (50) in einer halbempirischen Theorie, die an ältere, oben bereits erwähnte Ansätze von BRUINING anknüpft. JONKERS Argumentation beruht wesentlich auf den bekannten experimentellen Ergebnissen von KATZ (69). Diese sagen aus, daß langsame Elektronen (≈ 10 eV) einige hundert Atomschichten durchlaufen können, ohne dabei, speziell in ihrer Impulsrichtung, wesentlich beeinflußt zu werden.

Es muß aber bemerkt werden, daß bezüglich der Überzeugungskraft dieser überraschenden Behauptung keine allgemeine Übereinstimmung herrscht¹⁾. Klar ist allerdings, daß das WHIDDINGTONSche Gesetz für so kleine Energien, wie sie den Sekundärelektronen zukommen, keineswegs gesichert ist. JONKER stellt nun, neben der Forderung nach Gültigkeit des WHIDDINGTONSchen Gesetzes für die Primärelektronen, zwei Postulate an die Spitze seiner Betrachtungen: 1. Die Winkelverteilung der angeregten Elektronen ist a priori isotrop. 2. Die Sekundärelektronen laufen in ihrer ursprünglichen Richtung bis zur Oberfläche, die sie mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-a l}$ erreichen, wobei l die Entfernung zwischen Erzeugungs- und Austrittsort bedeutet.

Da der Potentialsprung an der Oberfläche zunächst vernachlässigt wird, braucht JONKER zur Berechnung der Ausbeute keine Annahmen über die Geschwindigkeitsverteilung zu machen, über die diese Theorie naturgemäß dann auch keine *Aussagen* machen kann.

Die obigen Annahmen ergeben, wie schon bei BRUINING, eine Ausbeutekurve, die qualitativ die Messungen wiedergibt.

Natürlich stößt man, wie bereits früher bemerkt, wieder auf eine universelle Kurve $\frac{\delta}{\delta_{\max}} \left(\frac{E_p^0}{E_{p\max}^0} \right)$. Ihr tatsächliches Vorhandensein bestätigt deshalb nicht speziell die Richtigkeit der JONKERSchen Annahmen.

Im Gegensatz zu BAROODY berechnet JONKER die Richtungsverteilung der austretenden Sekundärelektronen, ohne dabei wesentlich die Existenz des Potentialsprunges zu benutzen. Aus den Grundannahmen JONKERS folgt ja unmittelbar, daß die ursprüngliche Isotropie der Bewegungsrichtungen der Sekundärelektronen bei der Bewegung zur Oberfläche verlorengeht. (Die „schräger“ laufenden Elektronen werden häufiger absorbiert). Quantitativ

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur:

Eine Wiederholung der KATZschen Versuche, die neuerdings von W. BERGER durchgeführt wurde, bestätigt, daß die von KATZ beobachtete große Durchlässigkeit von Metallfolien für langsame Elektronen auf kleine Löcher von etwa 1000 Å in den Folien zurückzuführen ist und keine echte Beweglichkeit der Elektronen im kompakten Metall darstellt. Naturw. 41, 59, 1954.

zeigt sich, daß man so für die innen auftreffenden Elektronen eine Richtungsverteilung erhält, die dem \cos -Gesetz fast genau entspricht. Da nun eine solche Verteilung durch einen Potentialsprung nicht verändert wird, spielt tatsächlich derselbe in der JONKERSchen Theorie keine wesentliche Rolle.

Andererseits sahen wir, daß die gänzlich andere Berechnung der Winkelverteilung bei BAROODY ebenfalls praktisch das \cos -Gesetz ergab. Man kann also aus den bisher vorliegenden Messungen der Winkelverteilung, die über alle Sekundärenergien integriert gemessen wurde, keine endgültigen Schlüsse bezüglich der Bewegung der Sekundärelektronen im Metall ziehen.

Exakte Vergleiche von Experiment und Theorie bezüglich der Winkelverteilungen der Sekundärelektronen in den verschiedenen Energiebereichen setzen offenbar die Berücksichtigung der Energieverteilung in der betreffenden Theorie voraus. Erste Experimente in dieser Richtung sind von JONKER (70) an Ni angestellt worden. Die Ergebnisse weiterer solcher Messungen an verschiedenen Metallen und ihr Vergleich mit theoretischen Ergebnissen könnten genaueren Aufschluß geben über die Streuprozesse, die die Sekundärelektronen im Metall erleiden, und über die daraus resultierende Winkelverteilung derselben an der inneren Oberfläche.

Schließlich lassen sich zu den JONKERSchen Annahmen noch einige Bemerkungen machen: Nimmt man nämlich an, was weiter unten noch genauer begründet werden wird, daß für die Sekundäremission praktisch nur die BAROODYSchen Prozesse eine wesentliche Rolle spielen, dann kann von einer isotropen Anfangsverteilung über die Richtungen der Sekundärelektronenimpulse keine Rede mehr sein. Die angeregten Elektronen bewegen sich vielmehr fast parallel zur Oberfläche. Hält man nun an Punkt 2, d. h. an der Richtigkeit der KATZschen Ergebnisse fest, so bekommt man nach JONKER, streng genommen, überhaupt keine Sekundäremission, wie man schon seit FRÖHLICH weiß. Gibt man also den Punkt 1) auf, so muß man auch den Punkt 2) aufgeben, d. h. aber die beiden Grundannahmen der JONKERSchen Theorie. Man sieht so, daß die eventuelle Richtigkeit derselben auch von der Entscheidung über die relative Wichtigkeit der BAROODYSchen und der WOOLDRIDGESchen (s. u.) Prozesse abhängt.

§ 7. Die quantenmechanische Theorie der Sekundäremission

Des besseren Verständnisses wegen werden wir die im einzelnen notwendigen Annahmen stets erst dort formulieren, wo sie gebraucht werden. Wir betrachten im folgenden ein Gitterelektron im Einheitsvolumen des Metalls in einem stationären Zustand, beschrieben durch die Energieeigenfunktion $\psi_t(\mathbf{r})$; \mathbf{t} bestimmt den nichtreduzierten Ausbreitungsvektor des Gitterelektrons vor Beginn der Wechselwirkung. $\hbar \mathbf{t}$ genügt bekanntlich im allgemeinen denselben Formeln wie der Impuls eines freien Elektrons, ist aber in Strenge natürlich keineswegs der (im Zustand $\psi_t(\mathbf{r})$ gar nicht definierte) Impuls des Gitterelektrons. Das mit hoher Geschwindigkeit im Metall sich bewegende Primärelektron beschreiben wir durch seine Energieeigenfunktion $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$. Vor Beginn der Wechselwirkung ist dann die Gesamteigenfunktion $\psi_{t,\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_t(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$. Die zur Zeit $t = 0$ „eingeschaltete Wechselwirkung“ U möge nur von $|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$ abhängen:

$$U = U(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|).$$

Sie bewirkt eine Veränderung des Zustandes, den man nach dem DIRACschen Störungsverfahren zur Zeit t aus der folgenden Reihenentwicklung erhält:

$$\psi(t) = \sum_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'} \int a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'}(t) \psi_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'}(\mathfrak{r}, \mathfrak{R}) e^{-\frac{i}{\hbar} E' t} d^3 \mathfrak{R}', \quad E' = E_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{R}') + E(\mathfrak{r}').$$

Geht man mit diesem Ansatz in die SCHRÖDINGER-Gleichung ein:

$$H \psi = i \hbar \dot{\psi}, \quad H = H_0 + U, \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathfrak{r}} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathfrak{R}} + V(\mathfrak{r}),$$

$V(\mathfrak{r})$ = Gitterpotential, so erhält man in bekannter Weise folgende Gleichung für die $a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'}(t)$:

$$\dot{a}_{\mathfrak{r}', \mathfrak{R}''}(t) = \frac{1}{i \hbar} \sum_{\mathfrak{r}} \int_{\mathfrak{R}'} a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'}(t) U_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}', \mathfrak{r}', \mathfrak{R}''} e^{-\frac{i}{\hbar} (E' - E'') t} d^3 \mathfrak{R}'$$

mit dem Matrixelement der Wechselwirkung:

$$U_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}', \mathfrak{r}', \mathfrak{R}''} = \iint \psi_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'} U \psi_{\mathfrak{r}', \mathfrak{R}''} d^3 \mathfrak{r} d^3 \mathfrak{R}.$$

Integration nach t liefert:

$$\begin{aligned} \int_0^t a_{\mathfrak{r}', \mathfrak{R}''}(\tau) d\tau &= a_{\mathfrak{r}', \mathfrak{R}''}(t) - \delta_{\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'} \delta(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'') \cong \\ &\cong \frac{1}{i \hbar} \int_0^t \sum_{\mathfrak{r}} \int_{\mathfrak{R}'} \delta_{\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'} \delta(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}') U_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}', \mathfrak{r}', \mathfrak{R}''} e^{-\frac{i}{\hbar} (E' - E'') \tau} d^3 \mathfrak{R}' d\tau = \\ &= \frac{1}{i \hbar} U_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}', \mathfrak{r}', \mathfrak{R}''} \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar} (E - E'') \tau} d\tau. \end{aligned}$$

Das Zeichen \cong bedeutet die erste Näherung. Aus den $a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'}$ kann man nun die Übergangswahrscheinlichkeit in den Zustand \mathfrak{r}' ; \mathfrak{R}' , $\mathfrak{R}' + d \mathfrak{R}'$ berechnen. Diese ist bekanntlich gegeben durch:

$$\frac{1}{8\pi^3} \frac{d}{dt} \left| a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'} \right|^2 d^3 \mathfrak{R}'.$$

Nun ist:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left| a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'} \right|^2 &= a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'} \dot{a}_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'}^* + \dot{a}_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'} a_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}'}^* = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| U_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}', \mathfrak{r}', \mathfrak{R}'} \right|^2 \left\{ \int_0^t \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E - E') (t - \tau) \right] d\tau + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^t \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E - E') (t - \tau) \right] d\tau \right\} \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E - E') \left| U_{\mathfrak{r}, \mathfrak{R}', \mathfrak{r}', \mathfrak{R}'} \right|^2. \end{aligned}$$

Zur Berechnung des Matrixelementes nimmt man allgemein an, daß der modulierende Einfluß des Gitterpotentials auf die Wellenfunktion des Primär-

elektrons wegen dessen relativ hoher Energie (> 100 eV) vernachlässigt werden kann. Man setzt also: $\psi_{\mathfrak{R}}(\mathfrak{R}) = e^{i(\mathfrak{R}, \mathfrak{R})}$. Damit kann man für das Matricelement folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} U_{\mathfrak{t}, \mathfrak{r} \mathfrak{R}'} &= \int \int \psi_{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) \psi_{\mathfrak{t}'}^*(\mathfrak{r}) e^{i(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}', \mathfrak{R})} U(|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|) d^3 \mathfrak{R} d^3 \mathfrak{r} = \\ &= \int d^3 \mathfrak{r} \psi_{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) \psi_{\mathfrak{t}'}^*(\mathfrak{r}) \int e^{i(\mathfrak{S}, \mathfrak{R})} U(|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|) d^3 \mathfrak{R} = \\ &= \int \psi_{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) \psi_{\mathfrak{t}'}^*(\mathfrak{r}) e^{i(\mathfrak{S}, \mathfrak{r})} d^3 \mathfrak{r} \int e^{i(\mathfrak{S}, \mathfrak{R} - \mathfrak{r})} U(|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|) d^3 \mathfrak{R}; \quad \mathfrak{S} = \mathfrak{R} - \mathfrak{R}'. \end{aligned}$$

Bezeichnet man mit VAN DER ZIEL (42):

$$J = \int e^{i(\mathfrak{S}, \mathfrak{R} - \mathfrak{r})} U(|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|) d^3 \mathfrak{R}, \quad I = \int \psi_{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) \psi_{\mathfrak{t}'}^*(\mathfrak{r}) e^{i(\mathfrak{S}, \mathfrak{r})} d^3 \mathfrak{r},$$

so wird die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\frac{1}{8\pi^3} \frac{d}{dt} \left| a_{\mathfrak{t} \mathfrak{R}'} \right|^2 d^3 \mathfrak{R}' = \frac{1}{4\pi^2 \hbar} \delta(E - E') |J|^2 |I|^2 d^3 \mathfrak{R}'.$$

Der so berechneten Übergangswahrscheinlichkeit entspricht eine Primärelektronendichte gleich 1. Einer Primärstromdichte gleich 1 entspricht eine räumliche Dichte der Primärelektronen gleich $\frac{m}{\hbar K}$. Die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit ist:

$$\frac{m}{4\pi^2 \hbar^2 K} \delta(E - E') |J|^2 |I|^2 d^3 \mathfrak{R}'.$$

Man kann nun bei gegebenem Anfangszustand \mathfrak{t} , \mathfrak{R} und einem bestimmten ins Auge gefaßten \mathfrak{t}' nach der Übergangswahrscheinlichkeit fragen, mit der das Primärelektron in das Raumwinkelelement $d\Omega'$ gestreut wird. Wegen

$$E' = \frac{\hbar^2}{2m} K'^2 + E(\mathfrak{t}')$$

hat man:

$$dE_p(K') = \frac{\hbar^2}{m} K' dK'.$$

Das Impulsraumelement $d^3 \mathfrak{R}'$ wird daher:

$$d^3 \mathfrak{R}' = K'^2 dK' d\Omega' = K' \frac{m}{\hbar^2} dE_p(K') d\Omega'.$$

Für die gesuchte Wahrscheinlichkeit erhält man also:

$$\begin{aligned} P(\mathfrak{R}, \mathfrak{t} \rightarrow \mathfrak{R}', \mathfrak{t}') d\Omega' &= \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4 K} d\Omega' \int |J|^2 |I|^2 K' \delta[E_p(K') + E(\mathfrak{t}') - \\ &\quad - E_p(K) - E(\mathfrak{t})] dE_p(K') \\ &= \frac{m^2 K'}{4\pi^2 \hbar^4 K} |J|^2 |I|^2 d\Omega'. \end{aligned}$$

mit der Nebenbedingung:

$$\frac{\hbar^2}{2m} K'^2 = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + E(\mathfrak{t}) - E(\mathfrak{t}').$$

Der Betrag von \mathfrak{R}' ist also keineswegs unbestimmt, sondern vielmehr eindeutig durch den Energiesatz festgelegt.

Zur Berechnung des J hat man eine Annahme über das Wechselwirkungspotential $U(|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|)$ zu machen. Der allgemeinste bisher hier benutzte Ansatz ist das abgeschirmte COULOMB-Potential (42):

$$U = \frac{e^2}{|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|} e^{-\lambda |\mathfrak{R} - \mathbf{r}|}.$$

Das insbesondere von WOOLDRIDGE verwendete reine COULOMB-Potential ist der Spezialfall $\lambda = 0$.

Für J erhält man also:

$$J = e^2 \int \exp [i (\mathfrak{S}, \mathfrak{R} - \mathbf{r}) - \lambda |\mathfrak{R} - \mathbf{r}|] \frac{d^3 \mathfrak{R}}{|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|}.$$

Einführung von Kugelkoordinaten $\varrho = |\mathfrak{R} - \mathbf{r}|$, $\vartheta = \angle (\mathfrak{S}, \mathfrak{R} - \mathbf{r})$, φ liefert (mit $\xi = \cos \vartheta$):

$$\begin{aligned} J &= 2\pi e^2 \int_0^\infty \varrho d\varrho \int_{-1}^{+1} e^{i S \varrho \xi - \lambda \varrho} d\xi = \frac{4\pi e^2}{S} \int_0^\infty \sin(S\varrho) e^{-\lambda \varrho} d\varrho = \\ &= \frac{4\pi e^2}{S^2 + \lambda^2}. \end{aligned}$$

Das ergibt für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$P(\mathfrak{R}, \mathfrak{k} \rightarrow \mathfrak{R}', \mathfrak{k}') d\Omega' = \frac{4e^4 m^2 K'}{\hbar^4 (S^2 + \lambda^2)^2 K} |I|^2 d\Omega'$$

wieder mit obiger Nebenbedingung.

Um schließlich noch I berechnen zu können, braucht man die Energieeigenfunktionen der Gitterelektronen.

Das sind nun bekanntlich exakt die BLOCHSchen Eigenfunktionen:

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathfrak{k}, \mathbf{r})}.$$

Für den Spezialfall des einfachen kubischen Gitters mit der Gitterkonstante a kann man dafür auch schreiben:

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}}(\mathfrak{k}) \exp \left[i \left(\frac{2\pi}{a} \mathbf{n}, \mathbf{r} \right) + i(\mathfrak{k}, \mathbf{r}) \right].$$

Die Komponenten der Vektoren \mathbf{n} sind durchweg ganzzahlig.

Für I erhält man also:

$$\begin{aligned} I &= \int \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{m}} c_{\mathbf{n}}(\mathfrak{k}) c_{\mathbf{m}}^*(\mathfrak{k}') \exp \left[i \left\{ \frac{2\pi}{a} (\mathbf{n} - \mathbf{m}) + \mathfrak{k} - \mathfrak{k}' + \mathfrak{R} - \mathfrak{R}', \mathbf{r} \right\} \right] d^3 \mathbf{r} = \\ &= \left\{ \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{m}} c_{\mathbf{n}}(\mathfrak{k}) c_{\mathbf{m}}^*(\mathfrak{k}') \quad \text{für } \mathfrak{R} - \mathfrak{R}' + \mathfrak{k} - \mathfrak{k}' + \frac{2\pi}{a} (\mathbf{n} - \mathbf{m}) \begin{matrix} = 0 \\ \neq 0 \end{matrix} \right\}. \end{aligned}$$

Neben dem Energiesatz ist also für eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit noch die Erfüllung des „Quasi-Impuls-Erhaltungssatzes“ notwendig:

$$\mathfrak{G}_g = \mathfrak{R} + \mathfrak{k} + \frac{2\pi}{a} g = \mathfrak{R}' + \mathfrak{k}', \quad g = n - m.$$

$\hbar \frac{2\pi}{a} g$ ist der zuerst von FRÖHLICH in die Theorie der Sekundäremission eingeführte Quasi-Impuls, den das Gitter als Ganzes beim Erzeugungsprozeß der Sekundärelektronen abgibt.

Unsere Übergangswahrscheinlichkeit wird also schließlich:

$$P(\mathfrak{R}, \mathfrak{k} \rightarrow \mathfrak{R}', \mathfrak{k}') d\Omega' = \frac{4 m^2 e^4 K'}{\hbar^4 (S^2 + \lambda^2)^2 K} \left| \sum_g \sum_m c_{m+g}(\mathfrak{k}) c_m(\mathfrak{k}') \right|^2 d\Omega', \quad (6)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\frac{\hbar^2}{2m} K^2 + E(\mathfrak{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} K'^2 + E(\mathfrak{k}')$$

$$\mathfrak{R} + \mathfrak{k} + \frac{2\pi}{a} g = \mathfrak{R}' + \mathfrak{k}'.$$

Die Bedeutung der Gleichung (6) ist offenbar die folgende: Fragt man bei vorgegebenem Anfangszustand $\mathfrak{R}, \mathfrak{k}$ nach der Wahrscheinlichkeit, das System nach einer Sekunde im Zustand $\mathfrak{R}', \mathfrak{k}'$ zu finden, so hat man zunächst nachzuprüfen, ob Energie- und Quasiimpulssatz für die vier Größen $\mathfrak{R}, \mathfrak{k}, \mathfrak{R}', \mathfrak{k}'$ erfüllt sind. Während dazu beim Energiesatz nichts weiter zu sagen ist, sieht man, daß der Quasiimpulssatz allgemein nur für genau ein oder kein g erfüllt werden kann. Ist letzteres der Fall, so schrumpft die \sum_g auf ein Glied zusammen und man hat:

$$\begin{aligned} P(\mathfrak{R}, \mathfrak{k} \rightarrow \mathfrak{R}', \mathfrak{k}') d\Omega' &= \frac{4 m^2 e^4 K'}{\hbar^4 (S^2 + \lambda^2)^2 K} \left| \sum_m c_{m+g}(\mathfrak{k}) c_m^*(\mathfrak{k}') \right|^2 d\Omega' = \\ &= P_g(\mathfrak{R}, \mathfrak{k} \rightarrow \mathfrak{R}', \mathfrak{k}') d\Omega'. \end{aligned} \quad (7)$$

In diesem Ausdruck sind jetzt alle Größen bekannt, so daß der gesuchte Streuquerschnitt berechnet werden kann. Findet man dagegen, daß die betrachteten vier Größen $\mathfrak{R}, \mathfrak{k}, \mathfrak{R}', \mathfrak{k}'$ wenigstens eine der beiden Nebenbedingungen nicht erfüllen, so hat man eben:

$$P(\mathfrak{R}, \mathfrak{k} \rightarrow \mathfrak{R}', \mathfrak{k}') d\Omega' = 0.$$

Wie man aus (7) erkennt, hängt die Häufigkeit der Erzeugungsprozesse über die $c_m(\mathfrak{k})$ von dem Vektor g ab. Nach MORSE (47) gelten nun ziemlich allgemein die Größenbeziehungen:

$$c_n(\mathfrak{k}) c_n^*(\mathfrak{k}) \approx \begin{cases} 1 & \text{für } |n| = 0 \\ 10^{-2} & \text{für } |n| = 1. \\ \dots & \dots \end{cases}$$

Da die $c_n(\mathbf{f})$ vom Ausbreitungsvektor \mathbf{f} nur schwach abhängen, kann man im Hinblick auf (7) also die Abschätzung machen:

$$\left| \sum_m c_m(\mathbf{f}) c_m^*(\mathbf{f}') \right|^2 \approx 1 \gg \left| \sum_m c_{m+g}(\mathbf{f}) c_m^*(\mathbf{f}') \right|^2 \approx 10^{-2}; \quad |g| = 1.$$

So erkennt man nach VAN DER ZIEL (42), daß den Erzeugungsprozessen ohne Mitwirkung des Gitters ($g = 0$) eine größere Wahrscheinlichkeit zukommt, als denjenigen, bei denen das Gitter Impuls abgibt ($g \neq 0$). Dieses Ergebnis entspricht auch durchaus den Erwartungen, die sich aus den mannigfachen Erfahrungen bezüglich der weitgehenden Unabhängigkeit der Sekundäremission von den Metallgittereigenschaften ergeben. Hätte man von vornherein für die Eigenfunktionen der Gitterelektronen ebene Wellen angenommen:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{f}, \mathbf{r})},$$

so hätte man natürlich, ohne vorher auf den Vektor g zu stoßen, sogleich den Streuquerschnitt für freie Elektronen erhalten:

$$P(\mathfrak{R}, \mathbf{f} \rightarrow \mathfrak{R}', \mathbf{f}') d\Omega' = \frac{4 m^2 e^4 K'}{\hbar^4 (S^2 + \lambda^2)^2} d\Omega' \text{ mit } \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + E(\mathbf{f}) = \frac{\hbar^2}{2m} K'^2 + E(\mathbf{f}'). \\ \mathfrak{R} + \mathbf{f} = \mathfrak{R}' + \mathbf{f}'. \end{cases} \quad (8)$$

Die Prozesse $g = 0$ entsprechen also dem BAROODYSchen Erzeugungsmechanismus.

Für die eigentliche Theorie der Sekundäremission ist nun, wie wir schon von der BAROODYSchen Theorie her wissen, das Energiespektrum der angeregten Elektronen und das daraus sich ergebende Bremsgesetz für das Primärelektron von Wichtigkeit. Um zunächst die Erzeugungsquote im Bereich $k', k' + dk'$ zu erhalten, drücken wir das $d\Omega'$ durch dk' aus. Dazu führt man nach VAN DER ZIEL ein Polarkoordinatensystem mit \mathfrak{C}_g als Polarachse und den Winkeln ϑ und φ ein, so daß: $d\Omega' = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Aus Impuls- und Energiesatz: $\mathbf{f}' = \mathfrak{C}_g - \mathfrak{R}', k'^2 + K'^2 = \text{const}$ bekommt man:

$$2 k' dk' = 2 K' dK' - 2 \mathfrak{C}_g dK' \cos \vartheta - 2 \mathfrak{C}_g K' d(\cos \vartheta), \quad -2 K' dK' = 2 k' dk'.$$

Daraus ergibt sich:

$$-d(\cos \vartheta) = \frac{k' dk'}{K'} \left(\frac{2}{\mathfrak{C}_g} - \frac{\cos \vartheta}{K'} \right). \quad (9)$$

Dabei ist die übliche Annahme benutzt worden, daß man die Energie des angeregten Gitterelektrons mit genügender Genauigkeit durch $\frac{\hbar^2}{2m} k'^2$ darstellen kann.

Die exakte Formel (9) können wir nun für den Spezialfall $g = 0$ noch wesentlich vereinfachen, wenn wir die Anfangsgeschwindigkeit der Metallelektronen gegenüber den anderen beim Prozeß auftretenden Geschwindigkeit vernachlässigen. Dann folgt aus: $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}' + \mathbf{f}', K^2 = K'^2 + k'^2$, daß $\mathfrak{R}' \perp \mathbf{f}'$ und $K' = K \cos \vartheta$. Damit wird:

$$-d(\cos \vartheta) = \frac{k' dk'}{K K'} \quad \text{und} \quad d\Omega' = \frac{k' dk'}{K K'} d\varphi.$$

Setzen wir das in (8) ein, so erhalten wir:

$$\frac{4 m^2 e^4 k'}{\hbar^4 (S^2 + \lambda^2)^2 K^2} dk' d\varphi = P(k') dk' d\varphi.$$

Als Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Elektrons in den Bereich dk' bekommt man bei Beachtung des Umstandes, daß k' nicht von φ abhängt:

$$\begin{aligned} P(k') dk' &= \frac{8\pi m^2 e^4 k'}{\hbar^4 (S^2 + \lambda^2)^2 K^2} dk' = \\ &= \frac{8\pi m^2 e^4}{\hbar^4 K^2} \frac{k' dk'}{(k'^2 + \lambda^2)^2}, \quad S = |\mathfrak{K} - \mathfrak{K}'| = k'. \end{aligned} \quad (10)$$

Der Vergleich mit (2) zeigt, daß die Energieverteilung der angeregten Elektronen bei Energien

$$E(k') \gg E_\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 \approx 3,4 \text{ eV}, \quad (\lambda \approx 10^8 \text{ cm}^{-1})$$

mit der von BAROODY klassisch abgeleiteten übereinstimmt. Bei kleinen Energien verhindert in (10) die Abschirmung das unbegrenzte Anwachsen von $P(k')$. Es ist allerdings zu beachten, daß wegen der gemachten Näherung $k \ll k'$ die Gleichung (10) bei sehr kleinen Energien $\frac{\hbar^2}{2m} k'^2$ keine genauen Aussagen machen kann.

Drückt man in (10) die Wellenzahl durch die zugehörigen Energien aus, so erhält man:

$$\frac{\pi e^4}{E_p} \frac{dE(k')}{[E(k') + E_\lambda]^2} = P_1[E(k')] dE(k') \quad \text{mit} \quad E_p = \frac{\hbar^2}{2m} K^2.$$

Hat man N Metallelektronen in cm^3 , so wird die sekundliche Anregungsquote von Elektronen der Energie $E(k')$:

$$P[E(k')] dE(k') = \frac{N \pi e^4}{E_p} \frac{dE(k')}{[E(k') + E_\lambda]^2}. \quad (11)$$

Für den Energieverlust des Primärelektrons auf einem cm Weg erhält man daraus:

$$-\frac{dE_p}{dx} = \int_0^{E_p} E(k') P[E(k')] dE(k') = \frac{\pi N e^4}{E_p} \left\{ \lg \frac{E_p + E_\lambda}{E_\lambda} - \frac{E_p}{E_p + E_\lambda} \right\}.$$

Für große $E_p (\gg E_\lambda)$ resultiert also wieder das WHIDDINGTONSche Gesetz:

$$-\frac{dE_p}{dx} = \frac{\pi N e^4}{E_p} \lg \left(\frac{E_p}{2,71 \cdot E_\lambda} \right). \quad (12)$$

Man erkennt aus (12), daß sich im Fall $\lambda = 0$ für $\frac{dE_p}{dx}$ kein vernünftiges Resultat ergibt. Tatsächlich zeigt sich (41), daß man bei Nichtberücksichtigung der Abschirmung die anfängliche (FERMISCHE) Impulsverteilung der Metallelektronen berücksichtigen muß, um zu einem endlichen $\frac{dE_p}{dx}$ zu gelangen:

$$-\frac{dE_p}{dx} = \frac{\pi N e^4}{E_p} \lg \left(\frac{E_p}{E'} \right), \quad E' \approx 1,2 \text{ eV.}$$

Dagegen kann man zeigen (42), daß die Berücksichtigung der k -Verteilung die Beziehung (12) in erster Näherung ungeändert läßt.

Bezüglich der Konsequenzen dieser Überlegungen für die Ausbeutekurve der Sekundäremission läßt sich folgendes feststellen: Mangels einer wohl begründeten quantenmechanischen Behandlung des Diffusionsvorganges der Sekundärelektronen im Metall wird man etwa an den einfachen Vorstellungen BAROODYS bezüglich der Bewegung der Sekundärelektronen festhalten. Wegen der bereits erwähnten qualitativen Gleichheit der Ergebnisse der beiden Theorien beim Anregungsprozeß muß man wieder auf eine Ausbeutekurve mit Maximum kommen, die also den experimentellen Befund wenigstens qualitativ wiedergibt. Die Entstehung dieses Maximums beruht in der BAROODY-VAN DER ZIELSchen Theorie im wesentlichen auf dem Faktor E_p^{-1} in (11) und der Annahme einer isotropen Winkelverteilung der im Metall diffundierenden Sekundärelektronen. Das Zustandekommen des Maximums hat man sich dann folgendermaßen vorzustellen: Für die Sekundärelektronen existiert grob gesagt, eine Schichttiefe d_s , aus der sie im Mittel, ohne vorher absorbiert zu werden, austreten können. Ist $d_p(E_p^0)$ die mittlere Eindringtiefe der Primärelektronen mit der Energie E_p^0 , so wächst jedenfalls die Zahl der austretenden Sekundärelektronen mit E_p^0 solange gilt: $d_p < d_s$. Damit nun bei Energien E_p^0 , die $d_p > d_s$ entsprechen, die Zahl der austretenden Elektronen wieder abnimmt, muß ersichtlich die Zahl der pro cm Primärweg angeregten Elektronen (auf der Strecke d_s) mit wachsendem E_p^0 abnehmen. Das besorgt aber gerade der Faktor E_p^{-1} in (11).

Die Impulsvektoren der angeregten Metallelektronen sind, wie schon erwähnt, unmittelbar nach der Anregung praktisch parallel zur Metalloberfläche gerichtet. Durch die nachfolgende Wechselwirkung mit dem Gitter und den anderen Elektronen wird dann aber eine weitgehende Isotropie der Impulsrichtungen hergestellt.

Wir betrachten diese einfachen Zusammenhänge hier deswegen so ausführlich, weil die Theorie von WOOLDRIDGE (37) bei der Deutung des Ausbeutemaximums zu anderen Ergebnissen gelangte, die aber einer genaueren Analyse (39, 40) nicht standhalten konnten.

WOOLDRIDGES Vorgehen war in kurzen Zügen das Folgende: Durch Elimination von \mathfrak{k}' aus den Erhaltungssätzen findet man für alle möglichen Vektoren die Bedingung:

$$\left(\mathfrak{R}' - \frac{\mathfrak{G}_g}{2} \right)^2 = R^2$$

$$\text{wobei: } R^2 = \frac{1}{4} \left[\mathfrak{R}^2 - 2 \mathfrak{R} \left(\mathfrak{k} + \frac{2\pi}{a} g \right) + \mathfrak{k}^2 - \left(\frac{2\pi}{a} g \right)^2 - 2 \left(\mathfrak{k}, \frac{2\pi}{a} g \right) \right].$$

Alle erlaubten Vektoren \mathfrak{R}' liegen also auf einer Kugel mit dem Radius R um $\frac{1}{2} \mathfrak{C}_g$ (Abb. 13). Um aus (7) den totalen Streuquerschnitt für einen „g-Prozeß“ zu erhalten, hat man über diese Kugeloberfläche zu integrieren. Wegen der Vernachlässigung der Abschirmung bei WOOLDRIDGE steht dabei jetzt im Nenner des Integranden S^4 statt $(S^2 + \lambda^2)^2$.

Da man zeigen kann, daß für genügend hohe Energien ($E_p \geq 100 \text{ eV}$) gilt: $S_{\min} \ll R$, so ist klar, daß der wesentliche Beitrag zum fraglichen Integral über die Kugel-

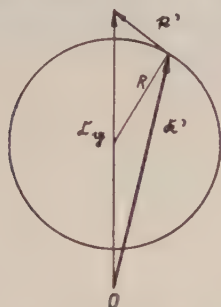


Abb. 13. Lagen der durch die Erhaltungssätze vorgeschriebenen Endzustände \mathfrak{R}' , \mathfrak{r}' .

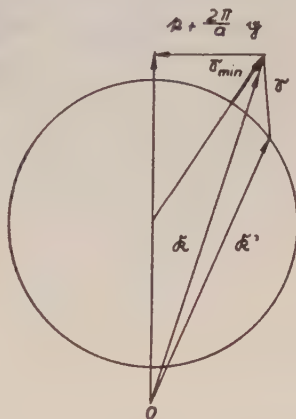


Abb. 14. Zur Lage des Vektors \mathfrak{S}_{\min} .

oberfläche von dem (kleinen) Bereich herrührt, der $S \approx S_{\min}$ entspricht (Abb. 14). Charakteristisch für die WOOLDRIDGESche Theorie ist nun, daß angenommen wird, man könne sich allgemein auf diesen Bereich beschränken und \mathfrak{S}_{\min} gegen die anderen Ausbreitungsvektoren vernachlässigen. Das führt zu der Gleichung $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} + \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g}$, die nach WOOLDRIDGE beinhaltet, daß praktisch alle Sekundärelektronen einen Quasiimpulszuwachs $\frac{2\pi}{a} \mathfrak{g}$ erhalten.

Bei der Integration über $d\Omega'$ zieht dann auch WOOLDRIDGE den Faktor

$$\left| \sum_{\mathfrak{m}} c_{\mathfrak{m}+\mathfrak{g}}(\mathfrak{f}) c_{\mathfrak{m}}^*(\mathfrak{f}') \right|^2 \text{ als } \left| \sum_{\mathfrak{m}} c_{\mathfrak{m}+\mathfrak{g}}(\mathfrak{f}) c_{\mathfrak{m}}^* \left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g} \right) \right|^2$$

vor das Integral und erhält für den gesamten Streuquerschnitt des g-Prozesses:

$$\frac{16\pi m^2 e^4}{\hbar^4} \left(\frac{K}{\left(\frac{2\pi}{a} \right)^4} \right) \left| \sum_{\mathfrak{m}} c_{\mathfrak{m}+\mathfrak{g}}(\mathfrak{f}) c_{\mathfrak{m}}^* \left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g} \right) \right|^2 = \quad (13)$$

$$= \frac{16\pi m^2 e^4}{\hbar^4} \frac{\left| \sum_{\mathfrak{m}} c_{\mathfrak{m}+\mathfrak{g}}(\mathfrak{f}) c_{\mathfrak{m}}^* \left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g} \right) \right|^2}{\left(\frac{2\pi}{a} \right)^4} \left(1 - \frac{2\pi}{aK} \cos \vartheta \right), \vartheta = \angle(\mathfrak{g}, \mathfrak{R}).$$

Man erkennt aus (13), daß die insgesamt produzierte Zahl von Sekundärelektronen (Integration über ϑ) von der Primärenergie unabhängig ist, d. h. $\frac{dE_p}{dx} = \text{const.}$ Aus unseren obigen Überlegungen würde man dann zunächst schlußfolgern, daß ein Ausbeutemaximum sich nicht ergeben kann. Daß WOOLDRIDGE dennoch zu einem solchen gelangte, liegt daran, daß er unter nochmaliger Verwendung der Näherung $\mathfrak{f}' = \mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} g$ annahm, daß

$$\angle(\mathfrak{f}', \mathfrak{R}) \approx \angle(g, \mathfrak{R}) = \pi - \angle(g, \nu) = \pi - \Theta,$$

wobei ν die Richtung der äußeren Normalen bedeutet. Die Zahl der sekund-lich auf die Eintrittsseite der Primärelektronen (nach „vorn“) hin beschleunigten Sekundärelektronen ist dann also gleich:

$$\frac{16\pi m^2 e^4}{\hbar^4} \frac{\left| \sum_m c_{m+g}(\mathfrak{f}) c_m^* \left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} g \right) \right|^2}{\left(\frac{2\pi}{a} \right)^4} \left(1 + \frac{2\pi}{aK} \cos \Theta \right). \quad (14)$$

Gleichung (14) bedeutet nun, daß nach vorn mehr Elektronen angeregt werden als nach hinten, die Erzeugung also nicht winkelisotrop ist. Das war die Erzeugung bei BAROODY zwar auch nicht, aber während dort angenommen wurde, daß sich die Anisotropie bis zum Austritt verwischt, darf man diese Annahme jetzt nicht machen, wenn man ein Ausbeutemaximum bekommen will. Das K^{-1} in (14) entspricht dem E_p^{-1} in (11), d. h. mit wachsender Primärenergie sinkt die Zahl der vorn angestoßenen Gitterelektronen, was ein Absinken der Ausbeute zur Folge hat.

Die vereinfachte Behandlung der WOOLDRIDGESchen Prozesse durch DEKKER und VAN DER ZIEL (41) führt, offenbar wegen der Vernachlässigung sogar

von Größen $\sim \frac{\left(\frac{2\pi}{a} g, \mathfrak{R} \right)}{K}$ gegen 1 zu einer Gleichung, die mit (14) nur bis auf den, wie wir sahen, wesentlichen Faktor $\left(1 + \frac{2\pi}{aK} \cos \Theta \right)$ übereinstimmt und deswegen kein Ausbeutemaximum liefern kann.

§ 8. Bemerkungen zur Theorie von WOOLDRIDGE

Gegen die Richtigkeit der Grundkonzeption der WOOLDRIDGESchen Theorie, nämlich die wesentliche Mitwirkung des Gitters bei der Erzeugung der Sekundärelektronen, sprechen, von allen detaillierten Einwänden abgesehen, die experimentellen Ergebnisse, die, wie besprochen, eine fast vollständige Unabhängigkeit der Sekundäremission von den Gittereigenschaften der Metalle aufzeigen. Besonders deutlich tritt dieser Gesichtspunkt bei der Temperaturunabhängigkeit der Sekundäremission zutage. Während nämlich wegen des Faktors a^4 nach (14) eine beträchtliche Abhängigkeit der Er-

zeugungsquote von der Temperatur behauptet wird, zeigt sich in den Experimenten kein solches Verhalten der Sekundäremission.

WOOLDRIDGE (28) sah sich deshalb dazu gezwungen, für die relativ zu den Primärelektronen sehr langsamen Sekundärelektronen einen Bremsmechanismus zu postulieren, der dem der Primärelektronen gleich ist. Indem WOOLDRIDGE so die Temperatureffekte bei der Erzeugung und Bremsung der Sekundärelektronen gegeneinander kompensierte, konnte er seine Theorie mit der Temperaturabhängigkeit der Sekundäremission in Übereinstimmung bringen. Allerdings erscheint dieses Vorgehen kaum gut begründet und recht künstlich. Gegen dasselbe spricht zunächst die Temperaturunabhängigkeit der Energieverluste mittelschneller Elektronen beim Durchgang durch Metallfolien. Es scheint danach, daß der Erzeugungsprozeß der Sekundärelektronen selbst schon temperaturunabhängig ist, im Gegensatz zu WOOLDRIDGE. Stellt man sich dagegen auf den Standpunkt, der Hauptteil der Sekundäremission beruhe auf dem BAROODYschen Erzeugungsmechanismus, so ist der Erzeugungsprozeß eo ipso temperaturunabhängig. Es darf allerdings nicht übersehen werden, daß der Streuprozess der Sekundärelektronen an den Schallquanten eine gewisse Temperaturabhängigkeit erwarten läßt. Wegen der überwiegenden Wechselwirkung der Sekundärelektronen mit dem gesamten Elektronengas kann sich dieselbe aber wohl nicht merklich auswirken.

Ein weiterer Einwand gegen die WOOLDRIDGESche Theorie beruht auf der Tatsache, daß im gemessenen Energiespektrum der Sekundärelektronen kein Energiewert ausgezeichnet ist, der dem bevorzugten WOOLDRIDGESchen

Energiezuwachs $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \approx 20 \text{ eV}$ entspräche. Nach WOOLDRIDGE sollte

aber die Mehrzahl der angeregten Elektronen beim Stoßprozeß mit den Primärelektronen diese Energie aufnehmen, wie wieder aus der Näherungs-

formel $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + \frac{2\pi}{a} g$ folgt. Es lag nahe, diesen Energiebetrag in Verbindung

zu bringen mit gewissen sekundären Maxima im Energiespektrum, doch ließ sich, allein schon wegen der nicht übereinstimmenden experimentellen Ergebnisse, auch so kein klarer Zusammenhang auffinden.

Weiterhin kann man gegen die WOOLDRIDGESche Theorie vorbringen, daß nach (14) die Zahl der nach hinten angestoßenen Elektronen proportional ist:

$\left(1 - \frac{2\pi}{aK} \cos \vartheta\right)$ d. h. sie nimmt mit wachsender Primärenergie zu. Be-

hauptet man also (mit WOOLDRIDGE), daß auch für die nach hinten beschleunigten Elektronen die Erzeugungsprozesse unter Mitwirkung des Gitters weit überwiegen, so muß man folgern, daß die Ausbeutekurve, die an der Rückseite dünner Schichten gemessen wird, kein Maximum aufweist. Soweit Experimente darüber vorliegen (49), zeigen sie wohl das Gegenteil, d. h., wie bei der „vorderseitigen“ Sekundäremission, ein Maximum der Ausbeute.

Daß die für die qualitative Übereinstimmung der WOOLDRIDGESchen Theorie mit den Erfahrungen wesentliche Winkelanisotropie nicht reell ist, konnte schließlich BAROODY (39) für einen Spezialfall etwa folgendermaßen nachweisen:

Statt die Richtungen von \mathfrak{f}' und \mathfrak{g} gemäß $\mathfrak{f}' \approx \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g}$ zu identifizieren, verwendete er den Quasiimpulssatz in seiner genaueren Form: $\mathfrak{f}' = \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g} + (\mathfrak{K} - \mathfrak{K}')$ und unterschied konsequenterweise zwischen den Winkeln, die \mathfrak{f}' und \mathfrak{g} mit der äußeren Normalen bilden, ϑ und β . Da sich BAROODY bei seinen Betrachtungen auf den wichtigen Spezialfall $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_{\min}$ beschränkt, bestimmen sich ϑ und β gegenseitig, d. h. es existiert eine Funktion $\beta = \beta(\vartheta)$. Eine etwas umständliche Rechnung, die hier unterbleiben möge, liefert für diese Funktion die implizite Gleichung:

$$\cos \vartheta = \cos \beta - \frac{\pi}{aK} \sin^2 \beta. \quad (15)$$

Nach (13) beträgt die dem Intervall $d\beta$ des Vektors \mathfrak{g} zugeordnete Zahl von angeregten Elektronen:

$$C \left(1 + \frac{2\pi}{aK} \cos \beta \right) \sin \beta d\beta = C \left[\left(1 + \frac{2\pi}{aK} \cos \beta \right) \right] \sin \beta \frac{d\beta}{d\vartheta} d\vartheta.$$

Aus (15) folgt aber durch beiderseitige Differentiation:

$$-\sin \beta \frac{d\beta}{d\vartheta} \left(1 + \frac{2\pi}{aK} \cos \beta \right) = \sin \vartheta.$$

Die Zahl der nach vorn angeregten Elektronen wird deshalb:

$$C \int_0^{\vartheta_{\max}} \sin \vartheta d\vartheta = C (1 - \cos \vartheta_{\max}),$$

wobei ϑ_{\max} ein durch die Potentialschwelle gegebener maximaler Austrittswinkel ist.

Wir erhalten also mit BAROODY das Ergebnis: Bei genauerer Rechnung, d. h. bei Mitberücksichtigung des Terms \mathfrak{S}_{\min} , verschwindet die Winkel-anisotropie des Erzeugungsprozesses und damit auch das Ausbeutemaximum. Die Theorie der Sekundäremission mit Berücksichtigung des Gitters beim Anregungsprozeß ist also in ihrer jetzigen Form nicht einmal in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Diese Behauptung wurde von MARSHALL noch in verschärfter Form bestätigt, der bemerkte, daß der in (14) auftretende Faktor

$$\left| \sum_{\mathfrak{m}} c_{\mathfrak{m}+\mathfrak{g}}(\mathfrak{f}) c_{\mathfrak{m}}^* \left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g} \right) \right|^2$$

nichts weiter ist als $\int \psi_{\mathfrak{f}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} \mathfrak{g}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, wie man sofort bestätigt, und damit wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen gleich Null. Ob sich, wie MARSHALL andeutet, von hier aus eine geeignete Modifikation der Theorie der WOOLDRIDGESchen Prozesse wird durchführen lassen, ist bisher noch nicht zu übersehen.

§ 9. Abschließende Bemerkungen

abschließend läßt sich also sagen: Nachdem es lange Zeit für sicher galt, daß die Sekundäremission ein Prozeß ist, der wesentlich der Mitwirkung des Kristallgitters bedarf, hat in den letzten Jahren die entgegengesetzte Ansicht in Boden gewonnen. Neben dieser, hier hauptsächlich behandelten Frage, sind heute noch, wie schon erwähnt, wichtige Probleme der Theorie der Sekundäremission unerledigt. Einmal nämlich die Rolle der Oberfläche, die beim äußeren Photoeffekt der Metalle so wesentlich ist, zum anderen das Problem der geeigneten Berücksichtigung der gegenseitigen Elektronenwechselwirkung.

Zur zweiten Frage haben in letzter Zeit BOHM und PINES (35) einige sehr bemerkenswerte Beiträge geliefert, deren Ergebnisse zum Teil bereits für die Theorie der Sekundäremission verwendet worden sind. Das für diese Theorie wesentliche Resultat von BOHM und PINES läßt sich etwa so formulieren: Die Wechselwirkung eines schnellen Elektrons mit einem Elektronenkollektiv kann man als aus zwei Anteilen bestehend auffassen: Ein Anteil entspricht den individuellen Zusammenstößen einzelner Elektronen, wobei man als Wechselwirkungspotential das abgeschirmte COULOMB-Potential zu verwenden hat. Die Abschirmkonstante λ hängt in der Hauptsache von der Elektronendichte ab und beträgt in Metallen etwa 10^8 cm^{-1} . Der andere Anteil beruht, anschaulich gesagt, auf der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Elektronengas als Ganzem und bewirkt eine Anregung von Plasmaschwingungen. Vermutlich sind die RUTHEMANNSchen (32) diskreten Energieverluste auf diesen Anregungsprozeß zurückzuführen. Während der „individuelle“ Anteil der Wechselwirkung in seiner Bedeutung für die Theorie der Sekundäremission bereits von VAN DER ZIEL (42) untersucht worden ist, kann man bezüglich der Wichtigkeit des „kollektiven“ Anteils für die Sekundäremission zur Zeit noch keine begründete Aussage machen. Hier muß, wie bei den anderen, oben erwähnten, noch unerledigten Problemen, die zukünftige Entwicklung abgewartet werden.

§ 10. Die Sekundäremission der Halbleiter und Isolatoren

Das Verhalten der Halbleiter und Isolatoren in bezug auf die Sekundäremission ist sicher in verschiedenen Punkten abweichend von dem Verhalten der Metalle.

Schon bei den Ausbeutewerten müssen wir feststellen, daß die höchsten Werte, die experimentell gefunden wurden, ausschließlich an Halbleitern oder Isolatoren gefunden wurden. Jedoch haben nicht alle Stoffe dieser Gruppe in gleichem Maße hohe Ausbeutewerte; es gibt eine ganze Reihe, deren Ausbeute die der Metalle kaum übertrifft. Wir stehen also der Tatsache gegenüber, daß der Variationsbereich der gemessenen Ausbeutewerte bei den Halbleitern und Isolatoren größer ist als bei den Metallen. In der Tabelle sind die Werte von δ_{max} und $E_{p\text{max}}^0$ für eine Reihe von Stoffen angegeben, wobei auf Vollständigkeit kein besonderer Wert gelegt wurde; die Tabelle soll nur einen gewissen Überblick über die δ -Werte der wichtigsten gemessenen Stoffe vermitteln.

Sehen wir von den gelegentlich gefundenen extrem hohen Ausbeutewerten ab, die möglicherweise durch Feldemission begünstigt auftreten, so können wir den Bereich der maximalen Ausbeuten etwa festlegen zu

$$1,2 < \delta_{\max} < 15.$$

Die Ausbeutekurven der Halbleiter und Isolatoren sind den Kurven der Metalle durchweg ähnlich. Im allgemeinen kann man feststellen, daß bei Stoffen mit hoher Ausbeute auch $E_{p\max}^0$ groß ist, das Maximum kann bis in die Gegend von 1500 eV rücken.

Tabelle der Ausbeutewerte der wichtigsten Halbleiter und Isolatoren

	Stoff	δ_{\max}	$E_{p\max}^0$	Literatur
I Elementhalbleiter	Ge	1,15—1,5	400—600	55, 56, 57
	Si	1,1	250	56
	Se	1,3—1,5	400	55
	B	1,2	150	56
II Verbindungen	LiF	5,6	—	52
	KCl	7,0—9,0	800—1200	52, 58
	NaCl	6,0—7,0	600	52
	NaBr	6,2	—	52
	NaJ	5,5	—	52
	BeO	5—10	2000	54
	MgO	2,4—4	400—1500	51, 54
	CaO	2,2	500	54
	Oxydkathode	5—12	1400—1500	59, 62
	Cs ₂ O	6—10	500	62
	Al ₂ O ₃	1,5—4,8	350—1300	51, 53, 33
	Ag ₂ O	0,90—1,17	—	61
	MoO ₃	1,09—1,33	—	61
	MoS ₃	1,10	—	52
	Cu ₂ O	1,19—1,25	—	52
III Intermetallische Verbindungen	Cs ₃ Sb	8	500	62
	Cs ₃ Bi	6	—	—
IV Gläser	Quarz	2,1—3,0	400—440	33
	Pyrex	2,3	400	60
	Hartglas 637h	2,3	340	33
	Weichglas	3,1	400—440	33

Bei den Halbleitern und Isolatoren haben in der Ausbeutekurve auch die Werte der Primärelektronenenergie eine gewisse technische Bedeutung, an denen $\delta = 1$ wird. Wird eine Isolatoroberfläche von einem Elektronenstrahl getroffen und ist nicht für eine einwandfreie Abführung der Ladung gesorgt,

so stellt sich an der Oberfläche ein Gleichgewichtspotential ein, bei dem gerade so viele Sekundärelektronen von der Oberfläche abgehen, wie Primärelektronen ankommen. Das ist aber gerade bei den Potentialwerten E_p^0 der Fall, an denen $\delta = 1$ ist. Welcher der beiden Werte von E_p^0 sich dabei einstellt, hängt von der zunächst angelegten Primärspannung ab.

Betrachtet man die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen von Isolatoren und Halbleitern, so findet man auch hier größere Unterschiede von Material zu Material als bei den Verteilungskurven der Metalle. Während ein Teil der Stoffe Verteilungskurven hat, die denen der Metalle sehr ähnlich sind, gibt es andererseits Gruppen von Stoffen, bei denen die langsamen Elektronen mit größerer Häufigkeit auftreten und die Verteilungskurven nach höheren Energiewerten schnell abfallen. Unter diesen Gruppen sind die intermetallischen Verbindungen vom Typ Cs_3Sb , ferner die Alkalihalogenide und wohl auch Cs_2O mit Zusätzen hervorzuheben (21, 63, 64).

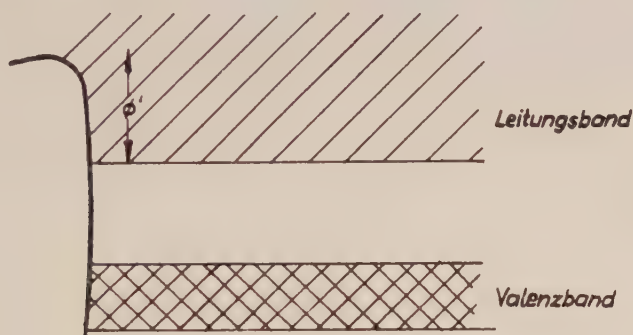


Abb. 15. Energieniveau eines Isolators.

Welche der grundlegenden Eigenschaften der Halbleiter und Isolatoren für den größeren Variationsbereich der Ausbeute und für das veränderte Energiespektrum verantwortlich sind, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Es ist daher vernünftig, zunächst die typischen Eigenschaften der Halbleiter an Hand des Bändermodells zu besprechen und ihren Einfluß auf die Sekundäremission zu diskutieren.

Das grundlegende Merkmal, durch das ein Halbleiter gekennzeichnet wird, ist die Lage der Grundgitterabsorption im Spektrum; durch diese Größe wird im Bänderschema im allgemeinen der Abstand des ersten leeren Energiebandes von dem letzten vollbesetzten Energieband bestimmt.

Bei der Erzeugung eines Sekundärelektrons muß also ein Elektron aus dem besetzten Band in das leere Band gehoben werden und in diesem energetisch so hoch liegen, daß es außerdem imstande ist, die Austrittsarbeit zu überwinden. Der Erzeugungsprozeß ist deshalb im Gegensatz zu den Metallen ausschließlich ein Band-Band-Übergang.

Im einzelnen ist die Theorie der Erzeugung von Sekundärelektronen in Nichtmetallen bisher noch nicht quantenmechanisch behandelt worden. Naturgemäß spielt die Abschirmung bei den Nichtmetallen keine Rolle. Daher kann

man die VAN DER ZIELsche Beweisführung für die relative Unwichtigkeit der WOOLDRIDGESchen Prozesse nicht ohne weiteres auf Isolatoren und Halbleiter übertragen. Da somit die WOOLDRIDGESchen Prozesse für diese Stoffe doch wohl von Bedeutung sind, erscheint eine einwandfreie Theorie derselben, trotz ihrer verminderten Wichtigkeit bei den Metallen, schon deswegen notwendig.

Untersucht man die experimentellen Ausbeutewerte auf einen Zusammenhang mit dem Bandabstand hin, so muß man feststellen, daß die Stoffe hoher Sekundäremission sich zumeist durch einen großen Bandabstand auszeichnen. Aber es gibt auch Stoffe mit mittlerem Bandabstand, die recht hohe Ausbeutewerte zeigen, so daß der Bandabstand nicht allein für die Größe der Ausbeute ausschlaggebend zu sein scheint. BRUINING (2) wies darauf hin, daß außerdem die Lage der Austrittsarbeit von Bedeutung ist. Es zeichnen sich alle die Stoffe durch hohe Ausbeute aus, bei denen der Abstand der Austrittsarbeit Φ' über dem unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes klein ist im Vergleich zum Bandabstand (Abb. 15). Die bisher untersuchten Halbleiter und Isolatoren lassen sich anscheinend in ein solches Schema ordnen.

Im Vergleich zu den Aussagen der Theorie ist bei den experimentellen Ausbeutewerten sicher keine Abnahme der Ausbeute mit wachsendem Bandabstand festzustellen. Im Gegenteil, die Ausbeute ist bei großem Bandabstand in den meisten Fällen ebenfalls groß. Für den Ausbeutewert muß also der zweite Elementarprozeß der Sekundäremission, die Diffusion der erzeugten Sekundärelektronen zur Oberfläche hin, einen größeren Einfluß haben.

Nach der Anregung können sich die Elektronen in dem freien Leitungsband des idealen Kristalls weitgehend ungestört bewegen, wie unter anderem BETHE (66) feststellte.

Im Realkristall treten die Sekundärelektronen in Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen, ferner mit den übrigen beim Primärstoß in niedrigeren Niveaus des Leitungsbandes erzeugten freien Elektronen; ferner können Wechselwirkungen mit den gebundenen Elektronen eintreten, wenn z. B. die Anregungsenergie des Sekundärelektrons im oberen Band größer ist als der doppelte Bandabstand; schließlich kommen Wechselwirkungen mit den Gitterfehlern in Betracht.

Der eine der Verfasser (65) hat früher den Versuch unternommen, die Relaxationsstrecke für die Wechselwirkungsprozesse abzuschätzen und kam in allen vier Fällen zu einer ähnlichen Darstellung, in der die Relaxationsstrecken

$$\lambda \approx \frac{E^2}{W},$$

d. h. proportional dem Quadrat der Energie des Sekundärelektrons und umgekehrt proportional dem wechselwirkenden Agens W sind, das ist die Anzahl der Gitterschwingungen, die ihrerseits proportional zu T ist, oder die Anzahl der freien Elektronen oder die Anzahl der gebundenen Elektronen. Die Betrachtung liefert unter der Voraussetzung, daß die behandelten Wechselwirkungsmechanismen sich ausschlaggebend auf die Ausbeute auswirken, eine gewisse Klassifikation der Erscheinungen der Sekundäremission bei den Halbleitern und Isolatoren. Man kann folgende Fälle feststellen:

- b) In einem kristallinen Körper mit großem Bandabstand, der möglichst frei von Störstellen ist, wird die Relaxationsstrecke und damit die Austrittstiefe der Sekundärelektronen durch die Temperatur bedingt. Die Ausbeute muß mit steigender Temperatur wie $\frac{1}{T}$ abnehmen.
- 1) Ist die Anzahl der freien Elektronen im Leitungsband groß genug, so wird die Wechselwirkung der Sekundärelektronen mit den Gitterschwingungen überdeckt durch die Wechselwirkung mit den freien Elektronen. Die Ausbeute ist in dem Falle von der Temperatur weitgehend unabhängig, der Körper ähnelt in seinem Verhalten den Metallen.
- 2) Bei geringem Bandabstand gewinnen die Wechselwirkungen der Sekundärelektronen mit den Elektronen des Valenzbandes an Bedeutung, die Halbleiter dieser Gruppe werden sich ebenfalls ähnlich den Metallen verhalten.
- 3) Schließlich wird in einem Körper mit hoher Fehlordnung, im Grenzfalle also in einem amorphen Körper, die Relaxationsstrecke nicht mehr durch die Wechselwirkungen mit Gitterschwingungen bedingt sein; auch derartige Körper dürfen keine Abhängigkeit der Sekundäremission von der Temperatur zeigen.

Die Temperaturabhängigkeit der Sekundäremission bei Halbleitern und Isolatoren. Unter den angeführten Gesichtspunkten, die aus der Diskussion des Bändermodells folgerten, kommt der Frage der Temperaturabhängigkeit eine besondere Bedeutung zu. Während bei den Metallen keine Temperaturabhängigkeit gefunden wurde, müßte bei den Isolatoren also unter Umständen eine Temperaturabhängigkeit resultieren. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ist experimentell nicht ganz einfach, da bei den Messungen auch leicht Änderungen des Kristallisationszustandes, der Oberflächen oder der Oberflächenadsorptionsschichten eingehen. Immerhin ist es sicher, daß Temperaturänderungen festgestellt wurden. An BaO-Oxydkathodenschichten fand JOHNSON (59) zunächst eine Abnahme der Ausbeute mit steigender Temperatur und dann von einem Minimum an wieder eine Zunahme. Der Anstieg fällt gerade in das Gebiet, in dem die Oxydkathode beginnt thermisch zu emittieren. An KCl-Aufdampfschichten untersuchten KNOLL, HACHENBERG und RANDMER (58) den Einfluß der Temperatur. Sie fanden, daß die Ausbeute mit steigender Temperatur abfällt.

Der Gang mit der Temperatur ließ sich proportional zu $\frac{1}{T}$ darstellen. Da gerade KCl seinem strukturellen Aufbau nach allen Anforderungen eines Körpers der Gruppe a) gerecht wird, ist in dem Befund eine besondere Stütze der oben entwickelten Vorstellungen zu sehen. Schließlich wurde die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an MgO-Schichten von BLANKENFELD (30) untersucht. Auch bei MgO sinkt die Ausbeute mit steigender Temperatur ab. Eine Darstellung durch ein $\frac{1}{T}$ -Gesetz war nicht besonders gut. Die Messungen von BLANKENFELD haben eine Bestätigung erfahren durch die Messungen von JOHNSON und MCKAY (67), die an kompakten MgO-Kristallen nach dem Impulsverfahren die Temperaturabhängigkeit untersuchten und

ebenfalls eine Abnahme der Ausbeute mit steigender Temperatur feststellten. In der gleichen Arbeit von BLANKENFELD wurde auch die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur an Gläsern gemessen und dabei festgestellt, daß Gläser nur eine geringe oder keine Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur zeigen. Da man zweifellos die Gläser als amorphe Körper mit hohem Fehlordnungsgrad ansprechen kann, wären diese in die Gruppe d) einzureihen und eine Temperaturabhängigkeit nicht zu erwarten.

Der Einfluß der freien Elektronen. Es liegt auf der Hand, nachdem man zu obigen Folgerungen aus dem Bändermodell gelangt ist, auch nach dem Einfluß der freien Elektronen bei den Halbleitern und Isolatoren zu suchen. Der Einfluß der freien Elektronen konnte wohl einwandfrei an KCl-Kristallschichten von KNOLL, HACHENBERG und RANDMER (58) nachgewiesen werden. Durch Einstrahlung von Licht in die F-Zentren des Kristalls kann die Anzahl der freien Elektronen im Leitungsband zusätzlich erhöht werden. Die Verfasser schätzten die Anzahl der Elektronen aus der Absorption ab und fanden bei $5 \cdot 10^{17}$ Elektronen pro cm^3 einen sicher nachweisbaren Rückgang der Ausbeute¹⁾.

Der Einfluß der gebundenen Elektronen auf die Sekundäremission konnte bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Einen Hinweis auf sein Vorhandensein liefern die Arbeiten von APKER, TAFT und DICKEY (68) bei der photoelektrischen Emission. Die Verfasser fanden in den Geschwindigkeitsverteilungskurven der Photoelektronen Änderungen, wenn die Energie des photoelektrisch angeregten Elektrons größer war als der Bandabstand, und dasselbe also in Wechselwirkung mit den Elektronen des Valenzbandes treten konnte. Aber auch aus den experimentellen Ergebnissen über die Sekundäremission kann man indirekte Schlüsse auf den Einfluß der gebundenen Elektronen ziehen. Die Tatsache, daß das Sekundäremissionsverhalten von Germanium, Silizium, Selen, CuO, PbS und anderen Halbleitern den Metallen ähnlich ist und zum Beispiel bei Ge keine Temperaturabhängigkeit gefunden wurde (57), entsprechen ganz dem obigen Bild.

Der Einfluß der Störstellen auf die Sekundäremission beansprucht bei den Halbleitern und Isolatoren ein besonderes Interesse, da ja die wesentlichen Eigenschaften dieser Stoffe in so entscheidendem Maße von der Art und Anzahl der Störstellen abhängen. Die Ergebnisse der einzelnen Arbeiten sind verschieden. An KCl und NaCl fanden BRUINING und andere (2, 58) eine eindeutige Abnahme der Sekundäremission mit zunehmender Verfärbung, d. h.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur:

In einer neuerschienenen Arbeit (Phys. Rev. 93, 668, 1954) kommen JOHNSON und MCKAY zu dem Schluß, daß freie Elektronen von einer Dichte von 10^{19} cm^{-3} bei Ge keinen Einfluß auf die Ausbeute haben. Der scheinbare Widerspruch zu den Ergebnissen an KCl ist nach unserer Meinung darauf zurückzuführen, daß bei Ge wegen des kleineren Bandabstandes von 0,7 eV der Einfluß der freien Elektronen von dem der gebundenen Elektronen überdeckt wird. Ge ist kein geeignetes Material, um den Einfluß der freien Elektronen auf die Sekundäremission deutlich zu zeigen.

Die Verfasser finden ebenfalls eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Ausbeute bei Ge von 5% über 600°, die zur oben dargelegten Auffassung nicht im Widerspruch steht.

mit dem Entstehen von F-Zentren bei den Alkalihalogeniden ist eine Abnahme der Ausbeute verbunden. Das Ergebnis legt die Deutung nahe, daß bei dem Vorhandensein von Störzentren die Wechselwirkungen der Sekundärelektronen im Körper ansteigen, und damit die Austrittstiefe der Sekundärelektronen geringer wird.

Anders sind die Ergebnisse an Cs_2O . Gibt man dem Cs_2O metallische Zusätze hinzu, d. h. fügt man Fremdstörstellen ein, so erhält man eine Erhöhung der Sekundärelektronenausbeute. Auch bei den Alkalihalogeniden kann man offenbar die Ausbeute durch Zusätze erhöhen.

Auch an Germanium und Selen fanden GOBRECHT und SPEER (55) eine Zunahme der Sekundäremission mit zunehmender Beimischung; dem Germanium wurde Indium, Antimon und Gallium beigegeben, dem Selen wurde Chlor und Brom beigegeben.

Während für das Verhalten des Cs_2O und der Alkalihalogenide auch die Vermutung ausgesprochen wurde, daß die Zunahme der Störstellen eine Erhöhung der Leitfähigkeit und damit eine leichtere Nachlieferung von Elektronen bewirken könnte, kann eine solche Annahme für Ge und Se nicht in Frage kommen, da beide Stoffe sich schon durch eine ausreichende spezifische Leitfähigkeit auszeichnen. Es bleibt die Frage zu diskutieren, wie weit die Störzentren selbst als Elektronenquellen mitwirken können. Für eine solche Annahme spricht die meist geringere Bindung der Elektronen in den Störstellen (Donatoren), dagegen spricht die Tatsache, daß die Häufigkeit der Störstellen meist um mehr als zwei Größenordnungen geringer ist als die Anzahl der Gitteratome.

Diese Bemerkungen zeigen, daß offenbar der Einfluß der Störstellen mannigfaltig sein kann; es werden noch viele Messungen an den verschiedensten Stoffen notwendig sein, um hier eine gewisse Klarheit zu erreichen.

Berlin-Adlershof, Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung
der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Humboldt-Universität.

Literatur

Zusammenfassende Darstellungen der Sekundäremission

- (1) KOLLATH, R., Sekundärelektronenemission fester Körper, Physikal. Zeitschr. **38**, 202, 1937.
- (2) BRUINING, H., Die Sekundär-Elektronen-Emission fester Körper, Springer Berlin 1942.
- (3) MCKAY, K. G., Secondary Elektron Emission, Adv. in Electronics **1**, 1948.
- (4) MASSEY, H. S. W., und BURHOP, E. H. S., Electronic and Ionic Impact Phenomena At the Clarendon Press, Oxford 1952.

Originalarbeiten

- (5) LANDER, J. J., Phys. Rev. **91**, 1382, 1953.
- (6) PALLUEL, P., C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 1492, 1947.
- (7) PALLUEL, P., C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 1551, 1947.
- (8) STERNGLASS, E. J., FREY, S. C., und F. A. GRAMIS, Phys. Rev. **85**, 291, 1952.
- (9) BRUINING, H., Physica **3**, 1046, 1936.
- (10) BRUINING, H., Physica **5**, 901, 1938.
- (11) LUKJANOW, S. J., Phys. Z. Sowjetunion **13**, 123, 1938.
- (12) JONKER, J. L. H., Phys. Rev. **85**, 390, 1952.
- (13) WANG, C. C., Phys. Rev. **68**, 284, 1945.
- (14) GREENBLATT, M. H., und MILLER, P. A., Phys. Rev. **72**, 160, 1947.
- (15) LAW, R. R., Phys. Rev. **85**, 391, 1952.
- (16) BAROODY, E. M., Phys. Rev. **78**, 780, 1950.
- (17) TRUMP, J. G., und VAN DE GRAFF, Phys. Rev. **75**, 44, 1949.
- (18) MILLER, B. L., und PORTER, W. C., Phys. Rev. **85**, 391, 1952.
- (19) FARNSWORTH, H. E., Phys. Rev. **25**, 41, 1925.
- (20) WARNECKE, R., Jour. phys. radium **7**, 318, 1936.
- (21) KOLLATH, R., Ann. d. Phys. **1**, 357, 1947.
- (22) HARWORTH, L. J., Phys. Rev. **50**, 216, 1936.
- (23) BEKOW, G., Physikal. Zeitschr. **42**, 144, 1941.
- (24) KNOLL, M., und THEILE, R., Z. Phys. **113**, 260, 1939.
- (25) SUHRMANN, R., und KUNDT, W., Z. Phys. **120**, 363, 1943.
- (26) TRELOAR, J. R. G., und LANDON, D. H., Proc. Phys. Soc. London **50**, 625, 1939.
- (27) WOOLDRIDGE, D. E., Phys. Rev. **57**, 1080, 1940.
- (28) WOOLDRIDGE, D. E., Phys. Rev. **58**, 316, 1940.
- (29) MOROZOV, P. M., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR **11**, 402, 1941.
- (30) BLANKENFELD, G., Ann. d. Phys. **9**, 48, 1951.
- (31) RUTHEMANN, G., Ann. d. Phys. **2**, 135, 1948.
- (32) RUTHEMANN, G., Ann. d. Phys. **2**, 113, 1948.
- (33) SALOW, H., Z. techn. Phys. **21**, 8, 1940.
- (34) WARNECKE, R., J. Phys. Radium **7**, 270, 1936.
- (35) PINES, D., Phys. Rev. **92**, 626, 1953.
- (36) FRÖHLICH, H., Ann. d. Phys. **5**, 13, 229, 1932.
- (37) WOOLDRIDGE, D. E., Phys. Rev. **56**, 562, 1939.
- (38a) KADYSCHEWITSCH, A. E., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR **2**, 115, 1940.
- (38b) KADYSCHEWITSCH, A. E., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR **4**, 341, 1940.
- (38c) KADYSCHEWITSCH, A. E., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR **9**, 431, 1945.
- (39) BAROODY, E. M., Phys. Rev. **86**, 915, 1952.
- (40) MARSHALL, T. F., Phys. Rev. **88**, 416, 1952.
- (41) DEKKER, A. J., und VAN DER ZIEL, A., Phys. Rev. **86**, 755, 1952.
- (42) VAN DER ZIEL, A., Phys. Rev. **92**, 35, 1953.

- (43a) WJATSKIN, A., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR 9, 826, 1939.
- (43b) WJATSKIN, A., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR 9, 1050, 1939.
- (43c) WJATSKIN, A., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR 12, 1, 1942.
- (43d) WJATSKIN, A., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR 20, 547, 1950.
- (43e) WJATSKIN, A., Žurn. eksper. teor. Fiz. UdSSR 20, 557, 1950.
- (44) BAROODY, E. M., Phys. Rev. 92, 843, 1953.
- (45) TRELOAR, J. R. G., Proc. Phys. Soc. London 49, 392, 1937.
- (46) HEBB, M. H., Phys. Rev. 81, 702, 1951.
- (47) MORSE, P. M., Phys. Rev. 35, 1311, 1930.
- (48) BRAUER, W., Dissertation Berlin 1952.
- (49) PESJATSKI, N., Žurn. techn. Fiz. UdSSR 9, 194, 1939.
- (50) JONKER, J. L. H., Philips Research Reports 7, 1, 1952.
- (51) BRUINING, H., und DE BOER, Physica 5, 17, 1938.
- (52) BRUINING, H., und DE BOER, Physica 6, 834, 1939.
- (53) HEIMANN, W., und GEYER, K., Elektrotechn. Nachr. 17, 1, 1940.
- (54) GEYER, R., Ann. d. Phys. 42, 241, 1942.
- (55) GOBRECHT, H., und SPEER, F. F., Z. Phys. 135, 602, 1953.
- (56) KOLLER, R. L., und BURGESS, J. S., Phys. Rev. 70, 571, 1946.
- (57) JOHNSON, J. B., und MC. KAY, K. G., Phys. Rev. 85, 390, 1952.
- (58) KNOLL, M., HACHENBERG, O., und RANDMER, J., Z. Phys. 122, 134, 1944.
- (59) JOHNSON, J. B., Phys. Rev. 73, 1058, 1948.
- (60) MUELLER, J. appl. Phys. 16, 453, 1945.
- (61) AFANASJEWA, A. V., und TIMOFLEW, P. V., Phys. Z. Sowjetunion 10, 831, 1936.
- (62) ZWORYKIN, V. K., RAMBERG, E. G., Photoelectricity and its Application, John Wiley & Sons, New York 1950.
- (63) GEYER, K. H., Ann. d. Phys. 41, 117, 1942.
- (64) PJATNITZKY, A., Phys. Ber. 20, 437, 1939.
- (65) HACHENBERG, O., Ann. d. Phys. 2, 403, 1948.
- (66) BETHE, H. A., Phys. Rev. 59, 940, 1941.
- (67) JOHNSON, J. B., und MCKAY, K. G., Phys. Rev. 91, 582, 1953.
- (68) APKER, L., TAFT, E., und DICKEY, J., J. opt. Soc. 43, 78, 1953.
- (69) KATZ, H., Ann. d. Phys. 83, 160, 1938.
- (70) JONKER, J. L. H., Philips Res. Rep. 6, 370, 1951.

Gegenwärtiger Stand der Theorie der thermoelektrischen und thermomagnetischen Erscheinungen in Halbleitern¹⁾

Von A. G. SAMOILOWITSCH und L. L. KORENBLIT

Inhalt

Teil I: Thermodynamische Theorie

§ 1: Die wichtigsten thermoelektrischen Erscheinungen	487
§ 2: Thermodynamische Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen . . .	489
§ 3: Hauptergebnisse der klassischen Thermodynamik	490
§ 4: Lokales Gleichgewicht und langsame Prozesse	491
§ 5: Grundgedanken der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse und Erläuterung am Beispiel der Wärmeleitung	491
§ 6: Die verallgemeinerten Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung	493
§ 7: Der erste Hauptsatz der Thermodynamik in differentieller Form und der Energiestrom (UMOWSche Gleichung)	495
§ 8: Die erste thermoelektrische Beziehung	496
§ 9: Die zweite thermoelektrische Beziehung und das Prinzip der Symmetrie der kinetischen Koeffizienten	497
§ 10: Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in differentieller Form und der Entropiestrom	498
§ 11: Kritik der Herleitung der zweiten thermoelektrischen Beziehung aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik	499
§ 12: Thermoelektrische Erscheinungen in anisotropen Körpern	500
§ 13: Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen	503
§ 14: Der Wirkungsgrad der Thermoelemente	509

Teil II. Kinetische Theorie

§ 15: Verteilungsfunktion und kinetische Gleichungen	513
§ 16: Formale Lösung der kinetischen Gleichungen	514
§ 17: Verallgemeinerte Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung in der kinetischen Theorie	515
§ 18: Die kinetischen Gleichungen im Fall hoher Temperaturen. Die freie Weglänge der Elektronen	517
§ 19: Thermoelektrische Erscheinungen in einwertigen Metallen bei hohen Temperaturen	519
§ 20: Das Elektronengleichgewicht im Halbleiter	522
§ 21: Thermoelektrische Erscheinungen in Halbleitern mit Atomgitter	522
§ 22: Thermoelektrische Erscheinungen in Ionenhalbleitern	530
§ 23: Die Verteilungsfunktion in Anwesenheit schwacher Magnetfelder	533
§ 24: Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen in einwertigen Metallen bei hohen Temperaturen	536
§ 25: Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen in Halbleitern .	538
§ 26: Vergleich der Theorie mit dem Experiment	543
§ 27: Schluß	550

Literatur

¹⁾ Ungekürzte Übersetzung des in Uspechi Fiz. Nauk 49, 243 u. 337, 1953 erschienenen Artikels.

Die Erforschung der thermoelektrischen und thermomagnetischen Erscheinungen ist von großer Bedeutung für die Aufklärung des Mechanismus einer ganzen Anzahl von Vorgängen in Halbleitern und Metallen. Der vorliegende Artikel gibt eine Übersicht über die wichtigsten theoretischen Überlegungen zu diesen Problemen und einen Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten.

Als unsere Hauptaufgabe sehen wir dabei eine Untersuchung des gegenwärtigen Standes der Theorie thermoelektrischer und thermomagnetischer Erscheinungen in Halbleitern an. Es ist jedoch unmöglich, die Theorie dieser Erscheinungen in Halbleitern darzulegen, ohne auf die Metalle einzugehen. Dieser Artikel streift dementsprechend auch einige Probleme, die sich auf Metalle beziehen, ohne natürlich Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben: es finden nur die Fragen Berücksichtigung, die auch für die Halbleiter Bedeutung haben.

Der erste Teil des Artikels legt die thermodynamische Theorie dar, die sich auf die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse gründet. Diese Theorie liefert ein allgemeines Verfahren zur Feststellung des Zusammenhanges zwischen den Koeffizienten, die die verschiedenen thermoelektrischen und thermomagnetischen Effekte kennzeichnen. Im zweiten Teil des Artikels wird die kinetische Theorie entwickelt, mit deren Hilfe man die numerischen Werte dieser Koeffizienten bestimmen kann. Die kinetische Theorie stützt sich notwendigerweise auf gewisse Modellvorstellungen. Hier ist die weitverbreitete „Einelektronentheorie“ der Leitfähigkeit zugrunde gelegt.

In den letzten Jahren haben sowjetische Gelehrte [PEKAR (1), BOGOLJUBOW (2), TJABLIKOW (3)] neue Methoden der Theorie der Ionenhalbleiter entwickelt. Wir hoffen später noch hierauf zurückkommen zu können.

Teil 1

Thermodynamische Theorie

§ 1. Die wichtigsten thermoelektrischen Erscheinungen

In isotropen Körpern beobachtet man experimentell drei verschiedene thermoelektrische Effekte, und zwar die Thermospannung, den PELTIEReffekt und den THOMSONeffekt. Eine Thermospannung entsteht in einem offenen Kreis aus verschiedenen Leitern, in denen ein Temperaturgradient herrscht. Wichtig ist dabei, daß die Temperaturen der Lötstellen der verschiedenen Leiter verschieden sind. Die entstehende Thermospannung beruht auf einer Neuverteilung der Ladungsträger infolge des Temperaturgradienten. Die Thermospannung irgendeines Leiterpaares hängt sowohl von der physikalischen Natur der Leiter selbst als auch von den Temperaturen in den Lötstellen ab. Die gesamte Thermospannung eines gegebenen Leiterpaares wird als integrale Thermospannung A bezeichnet. Um die Abhängigkeit der Thermospannung allein von den physikalischen Eigenschaften des gegebenen Leiterpaares zu klären, führt man die differentielle Thermospannung α ein. Sie charakterisiert die Leiter selbst und ist definiert als

$$\alpha = \frac{\partial A}{\partial T}, \quad (1,1)$$

wobei die Temperatur der „heißen“ Lötstelle als Variable angesehen wird.

Der PELTIEReffekt besteht darin, daß beim Durchgang eines elektrischen Stroms durch die Lötstelle zwischen zwei verschiedenen Leitern dort Wärme (PELTIERwärme) freigesetzt (oder absorbiert) wird. Diese Wärmemenge $q_{a/b}$ ist proportional der Stromstärke; pro Zeiteinheit wird

$$q_{a/b} = P_{a/b} i, \quad (1,2)$$

wobei i die Stromstärke, $P_{a/b}$ der PELTIERkoeffizient für die Grenze der Leiter a und b ist. Das Auftreten einer dem Strom proportionalen Wärmemenge beruht ausschließlich auf der Inhomogenität des Systems, durch das der Strom geht; diese Inhomogenität braucht durchaus nicht notwendig in einer chemischen Verschiedenheit zu bestehen. Beispielsweise wird in einem chemisch homogenen Draht, der keine konstante Dicke hat, ebenfalls PELTIERwärme frei. Um den allgemeinsten Fall erfassen zu können, ist es also zweckmäßig, das PELTIERSche Gesetz in differentieller Form zu schreiben, d. h. bezogen auf einen gegebenen Punkt des Körpers.

$$\varrho_P = P e j, \quad (1,3)$$

hierbei ist ϱ_P die Dichte des PELTIER-Wärmestroms an dem gegebenen Punkt, P der differentielle PELTIERkoeffizient, e die Ladung des Stromträgers, j die Dichte des Teilchenstroms, also $e j$ die elektrische Stromdichte. Die pro Volumen- und Zeiteinheit freigesetzte PELTIERwärme ist

$$q_P = - \operatorname{div} \varrho_P. \quad (1,4)$$

Diese Wärmeproduktion beruht darauf, daß in den verschiedenen Teilen des inhomogenen Systems die Ladungsträger eine verschiedene Energieverteilung haben. Der Ladungstransport an die verschiedenen Stellen des inhomogenen Systems durch den Strom ist verbunden mit einer Änderung der Energieverteilung der Ladungsträger, und das hat die Entstehung von PELTIERwärme zur Folge.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß der PELTIEReffekt in thermisch homogenen Systemen auftritt, d. h. ohne Temperaturgradienten.

Der THOMSONeffekt ergibt sich beim Durchgang eines elektrischen Stroms durch ein thermisch inhomogenes System (selbst im Fall chemisch homogener Körper). Bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten entsteht eine zusätzliche Wärmemenge, die als THOMSONwärme bezeichnet wird. In differentieller Form kann man den THOMSONeffekt folgendermaßen beschreiben:

$$q_T = - \tau e j \operatorname{grad} T, \quad (1,5)$$

dabei ist q_T die in der Zeiteinheit freigesetzte THOMSONwärme bezogen auf die Volumeneinheit ($q_T > 0$, wenn Wärme entsteht); τ ist der THOMSONkoeffizient. Die Entstehung der THOMSONwärme hat zwei Ursachen: erstens erzeugt der Temperaturgradient eine Inhomogenität in der Verteilung der Ladungsträger, was zu einer Art PELTIEReffekt führt; zweitens hat der durchgehende elektrische Strom eine zusätzliche Arbeit gegen das thermoelektrische Feld zu leisten.

Die drei erwähnten Effekte sind nicht die einzigen thermoelektrischen Erscheinungen. In anisotropen Körpern (Kristallen) beobachtet man noch weitere Effekte (siehe § 12).

§2. Thermodynamische Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen

Bekanntlich entwickelte W. THOMSON (4) im Jahre 1854 eine thermodynamische Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen, wobei er gleichzeitig einen neuen Effekt entdeckte, der seinen Namen trägt.

THOMSON benutzte zur Analyse der thermoelektrischen Erscheinungen den ersten und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, wobei er die thermoelektrischen Prozesse als reversibel ansah. Die Proportionalität der PELTIER- und der THOMSONwärme mit dem elektrischen Strom und dementsprechend die Tatsache, daß bei Änderung der Stromrichtung eine Wärmefreisetzung in eine Wärmeabsorption übergeht und umgekehrt, legt die Vermutung nahe, daß es sich im Fall des THOMSON- und des PELTIEReffekts um Vorgänge handelt, die im thermodynamischen Sinne reversibel sind.

Die Hauptleistung der thermodynamischen Theorie besteht in der Aufstellung eines Zusammenhanges zwischen den verschiedenen thermoelektrischen Effekten. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik führt zu der Gleichung

$$\tau = \frac{\partial P}{\partial T} - \alpha, \quad (2,1)$$

die als erste thermoelektrische Beziehung bezeichnet wird. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgerte THOMSON

$$P = T\alpha. \quad (2,2)$$

Die Gleichung (2,2) wird als zweite thermoelektrische Beziehung bezeichnet. Kombiniert man (2,1) und (2,2), so erhält man

$$\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}. \quad (2,3)$$

Dies ist von großer praktischer Bedeutung, denn es folgt daraus, wenn die thermoelektrischen Beziehungen richtig sind, daß man zur Untersuchung sämtlicher thermoelektrischer Erscheinungen nur eine Größe zu messen braucht, beispielsweise die differentielle Thermospannung, die der Messung am leichtesten zugänglich ist.

Es muß jedoch betont werden, daß THOMSON selbst an der Gültigkeit der Thermodynamik der reversiblen Prozesse für die thermoelektrischen Erscheinungen zweifelte, denn der elektrische Strom beruht im wesentlichen auf einem irreversiblen Prozeß, der mit der irreversiblen Erzeugung von JOULEscher Wärme verbunden ist; diese hängt quadratisch vom Strom ab. BOLTZMANN (5) unterzog die THOMSONsche Theorie einer scharfen Kritik. Er wies darauf hin, daß die Irreversibilität infolge der Wärmeleitung eine wesentliche Rolle spielen muß, selbst wenn man die Irreversibilität infolge der Freisetzung JOULEscher Wärme für kleine Ströme vernachlässigen kann, denn der auf der Wärmeleitung beruhende Wärmestrom, der genauso wie der THOMSONeffekt proportional dem Temperaturgradienten ist, kann nicht als klein vernachlässigt werden.

Da aber die thermoelektrischen Beziehungen mehrfach experimentell geprüft und zumindest innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments bestätigt wurden, war der Diskussion ihre Schärfe genommen.

In den letzten Jahren wurde die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse eingehender entwickelt [(6) — (8)], in ihr stehen statt der Ungleichungen der klassischen Thermodynamik, aus denen man nur schwer quantitative Schlüsse ziehen kann, Gleichungen, die eine quantitative Analyse der verschiedenen irreversiblen Prozesse gestatten.

Durch Anwendung dieser Theorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen konnte man zeigen, daß die erste thermoelektrische Beziehung, die sich auf den ersten Hauptsatz der Thermodynamik gründet, stets gültig ist. Die zweite thermoelektrische Beziehung dagegen muß in gewissen Fällen durch eine andere ähnliche Beziehung ersetzt werden (siehe § 12).

§ 3. Die Hauptergebnisse der klassischen Thermodynamik

Der klassischen Thermodynamik liegen im wesentlichen folgende Behauptungen zugrunde:

I. Die von einem System absorbierte Wärmemenge $Q(d)$ läßt sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgendermaßen ausdrücken

$$Q(d) = dE + A(d) - \mu_0 dN, \quad (3,1)$$

dabei ist dE die Änderung der inneren Energie des Systems, $A(d)$ die von ihm gegen die äußeren Kräfte geleistete Arbeit, μ_0 das chemische Potential, dN die Änderung der Teilchenzahl im System.

II. Für reversible Prozesse führt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik zu der Beziehung

$$TdS = Q(d). \quad (3,2)$$

III. Für irreversible Prozesse ist die Gleichung (3,2) zu ersetzen durch die Ungleichung

$$TdS > Q(d). \quad (3,3)$$

Für das Folgende geben wir der Ungleichung (3,3) besser eine andere Form, die als CLAUSIUSsche Ungleichung bekannt ist.

Gegeben sei ein System, das aus einem Zustand in einen anderen übergeht und dabei mit einem System von Thermostaten mit den Temperaturen T_1, T_2, T_3 usw. Wärme austauscht. ΔS sei die Entropieänderung des Systems bei diesem Übergang, ΔS_i die Entropieänderung des i -ten Thermostaten. Das betrachtete System mit dem Thermostaten ein adiabatisch isoliertes Gesamtsystem bildet, muß nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik seine Gesamtentropie wachsen, wenn in irgendeinem Teilabschnitt des Prozesses eine Irreversibilität vorhanden ist. Es ist also

$$\Delta S + \sum_i \Delta S_i > 0. \quad (3,4)$$

Für die Thermostaten gilt aber, unabhängig davon, ob die Wärme reversibel oder irreversibel ausgetauscht wird, die Beziehung $\Delta S_i = -Q_i/T_i$ (das Minuszeichen muß hier stehen, weil wir die vom betrachteten System

absorbierte Wärme als positiv rechnen). Setzt man dies in die Ungleichung (3,4) ein, so erhält man

$$\Delta S > \sum_i \frac{Q_i}{T_i}. \quad (3,5)$$

§ 4. Lokales Gleichgewicht und langsame Prozesse

Die im folgenden dargelegte thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse gründet sich auf die Begriffe des lokalen Gleichgewichts und der langsamen Prozesse. Jeder makroskopische Körper läßt sich in kleine Bereiche aufteilen, die zwar vom makroskopischen Standpunkt klein sind, aber noch viele Teilchen enthalten. Diese Gebiete, die mit den umgebenden Teilchen nur an ihrer Oberfläche in Wechselwirkung stehen, sind fast isoliert.

Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich zuerst in einem solchen kleinen Teil des Körpers ein; man kann deshalb diesen Teilen bestimmte Temperaturen, chemische Potentiale und andere thermodynamische Größen zuschreiben. Es gibt also ein lokales Gleichgewicht in diesen kleinen Gebieten auch dann, wenn sich das System als Ganzes noch nicht im Gleichgewicht befindet. Bedeutend langsamer verlaufen die mechanischen Prozesse im ganzen Körper, die Druckübertragung von einem Punkt zum anderen usw. Noch langsamer stellt sich das gesamte thermodynamische Gleichgewicht im großen Volumen ein, und zwar durch Diffusion, Wärmeleitung usw. Wegen dieser scharfen Unterschiede in den Geschwindigkeiten können wir von den Temperaturen, den chemischen Potentialen usw., der einzelnen Teile des Körpers sprechen, d. h. die langsamen Prozesse durch Begriffe der Theorie des Gleichgewichts beschreiben.

Eben auf diesen Annahmen beruht die klassische Theorie der Wärmeleitung. Die im folgenden dargelegte thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse bildet eine unmittelbare Verallgemeinerung dieser Theorie [(9), (10)].

§ 5. Grundgedanken der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse und Erläuterung am Beispiel der Wärmeleitung

Die thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse geht aus von einer Verallgemeinerung der Grundgleichungen (3,1) und (3,2) der klassischen Thermodynamik. Erstens wird angenommen, daß diese Gleichungen auch differentiell gültig sind, d. h. für kleine Volumina, innerhalb deren lokales Gleichgewicht herrscht. Hierbei sind unter $Q(d)$, E , S die entsprechenden spezifischen Größen (etwa bezogen auf ein Teilchen oder auf die Volumeneinheit) zu verstehen. Das ist ganz natürlich, denn bei verschiedenen Temperaturen in den verschiedenen Teilen des Systems ist etwa Gleichung (3,2) nur bei dieser Betrachtungsweise sinnvoll. Zweitens wird angenommen, daß die Entropie nur von denjenigen thermodynamischen Parametern abhängt, deren Funktion sie auch im Gleichgewicht ist. Explizit hängt die Entropie nicht von Koordinaten und Zeit ab; eine derartige Abhängigkeit entsteht nur infolge der Abhängigkeit der Energie, der Temperatur und des chemischen

Potentials von diesen Variablen. Diese Annahme ist bei Voraussetzung eines lokalen Gleichgewichts ebenfalls naheliegend. Schließlich wird vorausgesetzt, daß die Gesamtänderungen von Energie und Entropie innerhalb des gegebenen Systems sich additiv aus den entsprechenden Änderungen in den einzelnen Teilvolumina zusammensetzen.

Die Grundgleichungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse lassen sich also folgendermaßen schreiben:

$$\frac{Q(d)}{dt} = \frac{dE}{dt} + \frac{A(d)}{dt} - \int \mu_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} dV, \quad (5,1)$$

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{1}{T} \frac{Q'(d)}{dt} dV, \quad (5,2)$$

dabei ist

$$E = \int \varepsilon dV, \quad (5,3)$$

$$S = \int s dV, \quad (5,4)$$

ε und s sind die Dichten von Energie und Entropie, $\frac{Q'(d)}{dt} dV$ ist die Wärmemenge, die dem Volumenelement dV in der Zeiteinheit zugeführt wird, μ_0 ist das chemische Potential am gegebenen Punkt und $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ die Änderung der Teilchenzahl an diesem Punkt. Die Integration erfolgt über das vom System eingenommene Volumen.

Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob diese Annahmen im scharfen Widerspruch zur klassischen Thermodynamik stehen, nach der an Stelle der Gleichung (5,2) die entsprechende Ungleichung (3,3) gilt. Indessen liegt hier kein Widerspruch vor, denn beim Übergang von den einzelnen Volumenelementen zum System als Ganzes wird die Entropieänderung auf Grund der irreversiblen Prozesse berücksichtigt. Die Annahme eines lokalen Gleichgewichts gibt die Möglichkeit, diese zusätzliche Änderung zu berechnen.

Um das ganz klar zu machen, veranschaulichen wir das Gesagte am Beispiel der Wärmeleitung. In einem ungleichmäßig erwärmten Medium teilen wir ein festes Volumen ab und betrachten die Energie- und Entropiebilanz in ihm. Da das Volumen fest und kein Teilchenstrom vorhanden ist, ist $A(d) = 0$,

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, und die Beziehung (5,1) nimmt die Form an

$$\frac{dE}{dt} = \frac{Q(d)}{dt}. \quad (5,5)$$

Mit \mathfrak{Q} bezeichnen wir die Dichte des Wärmestroms. Dann kann sich offenbar die Energie in dem gegebenen Volumen nur durch Wärmezustrom von außen ändern. Wir können also schreiben

$$\frac{dE}{dt} = \frac{Q(d)}{dt} = - \oint \mathfrak{Q} d\mathfrak{f} = - \int \text{div } \mathfrak{Q} dV, \quad (5,6)$$

wobei $d\mathfrak{f}$ ein Flächenelement des betrachteten Volumens ist.

Analog können wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgendermaßen schreiben:

$$\frac{dS}{dt} = - \oint \frac{1}{T} \Omega d\mathfrak{f} + \int \Omega \text{grad} \frac{1}{T} dV. \quad (5,7)$$

$\Omega d\mathfrak{f}$ ist die Wärmemenge, die durch das Flächenelement $d\mathfrak{f}$ in das System eintritt. Wir bezeichnen sie mit $q(d)$. Wir benutzen ferner das Wärmeleitungsgesetz, nach dem

$$\Omega = -\kappa \text{grad} T \quad (5,8)$$

ist; hierbei ist κ , der Wärmeleitungskoeffizient, stets größer als Null. Wir haben also schließlich

$$\frac{dS}{dt} = \oint \frac{q(d)}{T} + \int \kappa \left(\frac{\text{grad} T}{T} \right)^2 dV. \quad (5,9)$$

Das erste Integral stellt hierbei die Entropieänderung des Systems infolge des Wärmezufusses von außen dar; diese Größe steht auch auf der rechten Seite der CLAUSIUSschen Ungleichung (3,5). Das zweite Glied der Gleichung (5,9) ist die Entropieänderung, die auf der irreversiblen Wärmeleitung innerhalb des betrachteten Volumens beruht. Da dieses zweite Glied stets positiv ist, kann der Ausdruck (5,9) und selbstverständlich auch der allgemeine Ausdruck (5,2) der CLAUSIUSschen Ungleichung nicht widersprechen.

§ 6. Die verallgemeinerten Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung

Für das Folgende brauchen wir die sogenannten verallgemeinerten Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung. Zunächst betrachten wir ein thermisch homogenes System, in dem also die Temperatur überall gleich ist. In diesem System hat, sofern es sich im Gleichgewicht befindet, das chemische Potential überall gleichen Wert. Ist außerdem ein elektrisches Feld vorhanden, so verlangt die Gleichgewichtsbedingung Konstanz des sogenannten elektrochemischen Potentials:

$$\mu = \mu_0 + e\varphi. \quad (6,1)$$

Da der Strom auf einer Störung des Gleichgewichts beruht, d. h. darauf, daß μ für die verschiedenen Punkte des Systems verschieden ist, liegt die Annahme nahe, daß die Stromdichte proportional dem Gradienten von μ ist:

$$\mathbf{j} \sim \text{grad} \mu.$$

Dann erhalten wir in dem Spezialfall eines physikalisch homogenen Systems ($\mu_0 = \text{const}$)

$$e\mathbf{j} \sim \mathfrak{E},$$

d. h. das OHMSche Gesetz. Außerdem kann ein Temperaturgradient eine Teilchendiffusion (und damit einen Zusatzstrom) erzeugen. Die gesamte Dichte des Teilchenstroms läßt sich also folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{j} = a \text{grad} \mu + b \text{grad} T \quad (6,2)$$

dies ist das verallgemeinerte Gesetz der elektrischen Leitung.

Analog kann ein Wärmestrom nicht nur auf einen Temperaturgradienten beruhen, sondern auch auf einer Energieübertragung durch Teilchen. Dieser zusätzliche Wärmestrom ist, ebenso wie der Teilchenstrom, natürlich proportional $\text{grad } \mu$. Das verallgemeinerte Wärmeleitungsgesetz läßt sich also schreiben

$$q = c \text{ grad } \mu + d \text{ grad } T, \quad (6,3)$$

wobei q der gesamte Wärmestrom mit Berücksichtigung der Konvektion ist. Fordern wir Proportionalität von j und q mit den Gradienten des chemischen Potentials und der Temperatur ((6,2) und (6,3)), so behaupten wir damit, daß in homogenen isotropen Leitern keine Thermospannung entstehen könne (daß also der sogenannte BENEDIXeffekt unmöglich sei). Die Realität dieses Effekts kann trotz der zahlreichen (einander widersprechender) Untersuchungen zu diesem Problem nicht als gesichert gelten. Die einzige Schlußfolgerung, die man mit voller Sicherheit auf Grund dieser Untersuchungen treffen kann, ist die, daß der BENEDIXeffekt, wenn er überhaupt existiert, verschwindend klein gegenüber der gewöhnlichen Thermospannung sein muß. Die Koeffizienten der Gleichungen (6,2) und (6,3) hängen eindeutig zusammen mit den Materialkonstanten des leitenden Mediums. So ist, wie man leicht sieht,

$$a = -\frac{1}{e^2} \sigma, \quad (6,4)$$

wobei σ die spezifische Leitfähigkeit ist. Analog erhält man für die Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \frac{bc}{a} - d. \quad (6,5)$$

Eliminieren wir $\text{grad } \mu$ mit Hilfe von (6,2) aus (6,3), so erhalten wir

$$q = -\kappa \text{ grad } T + \frac{c}{a} j = -\kappa \text{ grad } T - \frac{e^2 c}{\sigma} j. \quad (6,6)$$

Das zweite Glied dieses Ausdrucks stellt den Strom der PELTIERwärme dar. Vergleicht man diesen Ausdruck mit (1,3), so erhält man für den differentiellen PELTIERkoeffizienten

$$P = -\frac{ec}{\sigma}. \quad (6,7)$$

Der Koeffizient c hängt also mit dem differentiellen PELTIERkoeffizienten zusammen.

Der Koeffizient b steht in Beziehung zur differentiellen Thermospannung. Dies kann man folgendermaßen zeigen. In Abwesenheit eines Stroms besteht in einem ungleichmäßig erwärmten System ein thermoelektrisches Feld, das sich wegen (6,1), (6,2) und (6,4) schreiben läßt

$$\mathcal{E} = \frac{1}{e} \text{ grad } \mu_0 - \frac{eb}{\sigma} \text{ grad } T. \quad (6,8)$$

Die Thermospannung ergibt sich als Linienintegral über den ganzen Kreis

$$A = \oint \mathcal{E} d\lambda.$$

Setzt man \mathcal{E} aus Gleichung (6,8) ein und berücksichtigt, daß infolge der Gleichheit von μ_0 an beiden Enden $\int \text{grad } \mu_0 dl = 0$ ist, so erhält man

$$A = - \int_{T_1}^{T_2} e \frac{b}{\sigma} dT. \quad (6,9)$$

Nach Formel (1,1) ist

$$\alpha = -e \frac{b}{\sigma}, \quad (6,10)$$

α ist die absolute Thermospannung, die das gegebene Material kennzeichnet. Auf Grund des Gesagten kann man die verallgemeinerten Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung folgendermaßen schreiben:

$$e j = - \frac{1}{e} \sigma \text{grad } \mu - \sigma \alpha \text{grad } T, \quad (6,11)$$

$$q = -\kappa \text{grad } T + P e j. \quad (6,12)$$

Zum Schluß stellen wir fest, daß das elektrochemische Potential und die Temperatur als Funktionen des „Ortes“, wie sie beispielsweise in den Gleichungen (6,11) und (6,12) benutzt werden, abstrakte Begriffe sind, deren Gültigkeit auf dem Prinzip des lokalen Gleichgewichts beruht. Das Anwendbarkeitsgebiet dieses Prinzips und damit auch des Begriffs der thermodynamischen „Ortsfunktionen“ läßt sich nur auf Grund der kinetischen Theorie abgrenzen. Diese Frage wird deshalb erst in § 27 eingehender behandelt.

§ 7. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik in differentieller Form und der Energiestrom (UMOWSche Gleichung)

Für die Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen benutzt man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik am besten in differentieller Form. Hierbei erhält man einen Ausdruck für die Dichte des Energiestroms. Wir betrachten wieder ein festes Teilvolumen innerhalb unseres Systems. Die Energieänderung dieses Volumens beruht auf

1. dem Wärmezustrom,
2. dem Teilchenzustrom,
3. der Änderung der potentiellen Energie der elektrischen Ladungen und
4. der Arbeit des elektrischen Stroms.

Unter Benutzung der Ergebnisse von § 5, § 6 können wir schreiben

$$\frac{dE}{dt} = - \int \text{div } q dV + \int \mu_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + e \int \varphi \frac{\partial \rho}{\partial t} dV - \int j \text{grad } \mu dV. \quad (7,1)$$

In differentieller Form läßt sich der erste Hauptsatz der Thermodynamik unter Berücksichtigung des Erhaltungssatzes für die Teilchenzahl

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } j = 0, \quad (7,2)$$

folgendermaßen schreiben

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} w = 0, \quad (7,3)$$

dabei ist

$$w = q + \mu j \quad (7,4)$$

die Dichte des Energiestroms. Der Erhaltungssatz für die Energie wurde in dieser Form zum erstenmal von N. A. UMOW (11) aufgestellt.

Der Energiestrom setzt sich also zusammen aus dem Wärmestrom und der Konvektion des chemischen Potentials. Da das chemische Potential sich auf ein Teilchen bezieht und

$$j = \rho v \quad (7,5)$$

ist, wobei v die Teilchengeschwindigkeit ist, haben wir

$$\mu j = \mu \rho v = (\varepsilon - Ts + p + e\varphi) v. \quad (7,6)$$

Die Konvektion des chemischen Potentials setzt sich also aus folgenden Anteilen zusammen:

1. der Energieübertragung durch die Teilchen (εv),
2. der Wärmeübertragung infolge der Entropiekonvektion (Tsv),
3. der Energieübertragung infolge der Arbeit des Druckes ($p v$),
4. der Übertragung potentieller Energie.

§ 8. Die erste thermoelektrische Beziehung

Es ist jetzt ein leichtes, die erste thermoelektrische Beziehung aus dem Energiesatz abzuleiten. Im Fall stationärer Ströme ist

$$\operatorname{div} j = 0. \quad (8,1)$$

Unter Benutzung von (7,4) und (6,12) erhalten wir

$$w = -\kappa \operatorname{grad} T + (\mu + eP) j. \quad (8,2)$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \operatorname{div} (\kappa \operatorname{grad} T) - j \operatorname{grad} (\mu + eP). \quad (8,3)$$

Schreiben wir das letzte Glied ausführlich, so stellen wir fest, daß P von den Koordinaten unmittelbar (infolge der Inhomogenität des Systems) und über die Temperatur abhängen kann. Wir erhalten

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \operatorname{div} (\kappa \operatorname{grad} T) - e j \operatorname{grad} P_T - e \frac{\partial P}{\partial T} j \operatorname{grad} T - j \operatorname{grad} \mu. \quad (8,4)$$

Eliminieren wir $\operatorname{grad} \mu$ mit Hilfe von (6,11) aus diesem Ausdruck, so erhalten wir

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \operatorname{div} (\kappa \operatorname{grad} T) + \frac{e^2 j^2}{\sigma} - e j \operatorname{grad} P_T - e \left(\frac{\partial P}{\partial T} - a \right) j \operatorname{grad} T. \quad (8,5)$$

Die Energieänderung setzt sich also aus folgenden Anteilen zusammen:

1. der Energiefreisetzung durch Wärmeleitung,
2. der Erzeugung von JOULEscher Wärme,
3. der Erzeugung von PELTIERwärme,
4. der Erzeugung von THOMSONwärme.

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit Formel (1,5), so erhalten wir

$$\tau = \frac{\partial P}{\partial T} - \alpha, \quad (8,6)$$

d. h. die erste thermoelektrische Beziehung.

Wie aus der vorstehenden Ableitung hervorgeht, folgt also die erste thermoelektrische Beziehung aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, wenn man die verallgemeinerten Gesetze für elektrische und Wärmeleitung benutzt.

Aus Formel (8,6) geht hervor, daß der THOMSONeffekt auf den beiden Faktoren beruht, von denen in § 1 die Rede war.

§ 9. Die zweite thermoelektrische Beziehung und das Symmetrieprinzip der kinetischen Koeffizienten

In der Literatur begegnet man häufig der Behauptung, daß die zweite thermoelektrische Beziehung aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik folge. Dies entspricht nicht den Tatsachen. Wie wir gleich zeigen werden, folgt die zweite thermoelektrische Beziehung tatsächlich aus dem sogenannten Symmetrieprinzip der kinetischen Koeffizienten (in allgemeiner Form von ONSAGER (12) formuliert); dieses ist nicht äquivalent dem II. Hauptsatz der Thermodynamik, sondern beruht auf viel weitergehenden Annahmen. Eine Kritik der Herleitung der zweiten thermoelektrischen Beziehung aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik findet sich in § 11.

Wir schreiben die verallgemeinerten Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung in der Form

$$\left. \begin{aligned} j &= -\gamma_{11} \text{ grad } \frac{\mu}{T} + \gamma_{12} \text{ grad } \frac{1}{T}, \\ q &= -\gamma_{21} \text{ grad } \frac{\mu}{T} + \gamma_{22} \text{ grad } \frac{1}{T} - \mu j, \end{aligned} \right\} \quad (9,1)$$

sie ist äquivalent (6,2) und (6,3). Die Koeffizienten beider Darstellungen hängen durch folgende Beziehungen zusammen:

$$\left. \begin{aligned} a &= -\frac{1}{T} \gamma_{11}, \\ b &= \frac{1}{T^2} (\mu \gamma_{11} - \gamma_{12}), \\ c &= \frac{1}{T} (\mu \gamma_{11} - \gamma_{21}), \\ d &= -\frac{1}{T^2} [\mu^2 \gamma_{11} - \mu (\gamma_{12} + \gamma_{21}) + \gamma_{22}]. \end{aligned} \right\} \quad (9,2)$$

Das Symmetrieprinzip der kinetischen Koeffizienten besagt, daß

$$\gamma_{12} = \gamma_{21}. \quad (9,3)$$

Hinsichtlich der Ableitung dieser Gleichung verweisen wir den Leser auf die einschlägige Literatur [(12) — (14)] und stellen hier nur fest, daß folgende Annahmen dem Beweise zugrunde liegen:

1. Reversibilität der Mikroprozesse;
2. Gültigkeit der Hypothese des lokalen Gleichgewichts;
3. Gültigkeit der Voraussetzung, daß die Schwankungen den gleichen Gesetzen gehorchen wie die makroskopischen irreversiblen Prozesse (falls die Schwankungen hinreichend groß sind).

Durch Vergleich von (9,3) und (9,2) erhalten wir

$$c = bT, \quad (9,4)$$

und daraus auf Grund von (6,7) und (6,10)

$$P = Ta. \quad (9,5)$$

Dies ist die zweite thermoelektrische Beziehung. Sie gilt also nur, wenn die Bedingungen erfüllt sind, die die Symmetrie der kinetischen Koeffizienten gewährleisten.

So sind beispielsweise beim Vorhandensein eines Magnetfeldes die Mikroprozesse nicht mehr reversibel im üblichen Sinne dieses Wortes. In diesem Fall bleiben die Bewegungsgleichungen nur dann invariant, wenn gleichzeitig mit einer Zeichenänderung der Zeit auch die Richtung des Magnetfeldes umgekehrt wird. Hierbei ist (13)

$$\gamma_{12}(\mathfrak{H}) = \gamma_{21}(-\mathfrak{H}). \quad (9,6)$$

Im allgemeinen Fall muß die zweite thermoelektrische Beziehung durch folgende Gleichung ersetzt werden (6):

$$P - Ta = \frac{1}{e\gamma_{11}} (\gamma_{21} - \gamma_{12})^2. \quad (9,7)$$

§ 10. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in seiner differentiellen Form und der Entropiestrom

Wir betrachten ein festes Volumen innerhalb des Systems. Dann kann sich in Übereinstimmung mit Formel (5,2) die Entropie dieses Volumens durch eine Neuverteilung der Teilchen und der Energie innerhalb dieses Volumens ändern ($A(d) = 0$). Wir können also schreiben

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{\partial s}{\partial t} dV = \int \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} dV - \int \frac{\mu}{T} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV,$$

wobei hier unter μ das elektrochemische Potential zu verstehen ist. Da dies für jedes Volumen gilt, erhalten wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in seiner differentiellen Form

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (10,1)$$

¹⁾ Dies folgt mit (9,2) unmittelbar aus (6,4), (6,7) und (6,10) (Anm. d. dtsh. Red.).

Benutzen wir die Erhaltungssätze (7,2) und (7,3) sowie den Zusammenhang zwischen den Stromdichten von Energie und Wärme (7,4), so bekommen wir

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\operatorname{div} \frac{q}{T} + w \operatorname{grad} \frac{1}{T} - j \operatorname{grad} \frac{\mu}{T}. \quad (10,2)$$

Der Vektor

$$\mathfrak{S} = \frac{q}{T} \quad (10,3)$$

wird als Dichte des Entropiestroms bezeichnet. Gleichung (10,2) drückt die Tatsache aus, daß die Entropieänderung an einem gegebenen Punkt auf einem Entropiezustrom von außen und auf den irreversiblen Prozessen innerhalb des gegebenen Volumens beruht. Man kann zeigen, daß die Bestimmung der Vektoren des Entropiestroms \mathfrak{S} (10,3) und des Energiestroms w (7,4) mit Hilfe der Differentialgleichungen (7,3) und (10,2) völlig eindeutig ist, wenn man verlangt, daß diese Vektoren überall außerhalb der Leiter für den elektrischen und den Wärmestrom identisch verschwinden (14).

Setzen wir den Ausdruck (6,12) für q in (10,3) ein, so erhalten wir

$$\mathfrak{S} = -\frac{z}{T} \operatorname{grad} T + \frac{P}{T} e j. \quad (10,4)$$

Das erste Glied stellt folglich den Entropiestrom infolge von Wärmeleitung, der zweite den Entropietransport durch den Teilchenstrom dar. Bezeichnen wir diesen Teil des Entropiestroms mit S_j , so erhalten wir

$$P = \frac{T}{e} S_j. \quad (10,5)$$

Analog gilt

$$a = \frac{1}{e} S_j, \quad (10,6)$$

$$\tau = \frac{T}{e} \frac{\partial S_j}{\partial T}. \quad (10,7)$$

Die thermoelektrischen Erscheinungen sind also verbunden mit einem Entropiestrom, worauf EHRENFEST als erster hinwies (15). Hierauf beruht auch die eigenartige „Reversibilität“ der thermoelektrischen Erscheinungen.

§ 11. Kritik der Herleitung der zweiten thermoelektrischen Beziehung aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

THOMSON leitete die Beziehung $P = Ta$ unter der Annahme ab, daß die thermoelektrischen Wärmen reversibel erzeugt und absorbiert werden. Wie wir bereits zeigten, vernachlässigte er die Tatsache, daß die thermoelektrischen Prozesse mit irreversiblen Erscheinungen verbunden sind. In den späteren Arbeiten über die thermodynamische Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen [siehe z. B. (7), (15)] wurde das Vorhandensein irreversibler Prozesse zwar berücksichtigt, die frühere Voraussetzung über die Reversibilität der Erzeugung (Absorption) der thermoelektrischen Wärmen jedoch auf-

rechterhalten. Wir zeigen jetzt, daß man tatsächlich unter dieser Voraussetzung die zweite thermoelektrische Beziehung ohne Benutzung des Symmetrieprinzips der kinetischen Koeffizienten ableiten kann. Man muß jedoch hervorheben, daß die Annahme über die Reversibilität der thermoelektrischen Wärmen nicht aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, sondern eine zusätzliche Voraussetzung darstellt.

Wir betrachten ein festes Volumen, in dem zum gegebenen Zeitpunkt irgend eine Verteilung der elektrischen und der Wärmeströme herrschen möge. Nach (10,2) können wir für die Entropieänderung innerhalb dieses Volumens schreiben

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int s dV = \int \left\{ \left(w \operatorname{grad} \frac{1}{T} \right) - \left(j \operatorname{grad} \frac{\mu}{T} \right) \right\} dV + \oint \frac{1}{T} q df. \quad (11,1)$$

Nach einigen elementaren Umformungen erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial t} \int s dV = \int \left\{ \kappa \left(\operatorname{grad} \frac{T}{T} \right)^2 + \frac{(ej)^2}{T\sigma} \right\} dV + \int \frac{1}{T} \left(\alpha - \frac{P}{T} \right) (ej \operatorname{grad} T) dV + \oint \frac{1}{T} q df. \quad (11,2)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite stellt die Entropiezunahme infolge der irreversiblen Prozesse der Wärmeleitung und der Erzeugung JOULEscher Wärme dar, das zweite Glied die Entropiezunahme infolge thermoelektrischer Prozesse, das dritte Glied die Entropieänderung infolge des Wärmestroms durch die Oberfläche. Da jedoch voraussetzungsgemäß die thermoelektrischen Erscheinungen reversibel sind, gilt

$$\int \frac{1}{T} \left(\alpha - \frac{P}{T} \right) (ej \operatorname{grad} T) d\tau = 0.$$

Da dies für jedes Volumen gelten muß, ist das Bestehen dieser Gleichung nur unter der Bedingung

$$P = T\alpha$$

möglich.

Die Ausführungen des vorigen Paragraphen zeigen jedoch, daß die Voraussetzung über die Reversibilität der thermoelektrischen Erscheinungen eine willkürliche Annahme ist, die nicht immer gerechtfertigt ist. Die zweite thermoelektrische Beziehung ist also keine Folgerung aus der Thermodynamik, sondern bildet den Ausdruck von Gesetzmäßigkeiten, die für die Kinetik der thermoelektrischen Erscheinungen gelten.

§ 12. Thermoelektrische Erscheinungen in anisotropen Körpern

Die in den vorigen Paragraphen entwickelte Theorie läßt sich leicht auf den Fall anisotroper Körper verallgemeinern (15). Hierbei sagt die Theorie die Existenz eines neuen Effekts voraus, der nur in anisotropen Körpern auftritt.

Das Vorhandensein dieses Effekts wurde mehrmals experimentell bestätigt. Um eine Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen in anisotropen Körpern aufzubauen, braucht man nur die Grundbeziehungen (6, 11) und (6,12) in naheliegender Weise zu verallgemeinern, und zwar hat man die Koeffizienten, die in diesen Gleichungen vorkommen, jetzt als tensorielle Größen anzusehen. In der Tensor Darstellung lassen sich diese Beziehungen folgendermaßen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} e j_i &= -\frac{1}{e} \sigma_{ik} \frac{\partial \mu}{\partial x_k} - \sigma_{il} a_{lk} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i &= -\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + P_{ik} e j_k, \end{aligned} \right\} \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (12,1)$$

wobei hier die übliche Vorschrift zu beachten ist, daß über doppelt vorkommende Indizes summiert werden soll.

Wir stellen fest, daß aus dem Symmetrieprinzip der kinetischen Koeffizienten folgt, daß die Tensoren der elektrischen (σ_{ik}) und der Wärmeleitfähigkeit (κ_{ik}) symmetrisch sind (12):

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}, \quad \kappa_{ik} = \kappa_{ki}. \quad (12,2)$$

Die Tensoren a_{ik} und P_{ik} bilden Verallgemeinerungen der Koeffizienten a und P für die Thermospannung und den PELTIEReffekt.

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik und auf Grund des Ausdrucks (12,1) gilt

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \varrho_{ik} e j_i e j_k - \left(\frac{\partial P_{ik}}{\partial x_i} \right)_T e j_k + \\ &+ \left(a_{ik} - \frac{\partial P_{ik}}{\partial T} \right) e j_i \frac{\partial T}{\partial x_k} - P_{ik} \frac{\partial}{\partial x_i} e j_k, \end{aligned} \right\} \quad (12,3)$$

wobei ϱ_{ik} als Tensor des elektrischen Widerstandes der inverse Tensor zur Leitfähigkeit σ_{ik} ist. Führt man einen tensoriellen THOMSONkoeffizienten τ_{ik} (analog dem isotropen Koeffizienten τ) nach der Formel

$$\tau_{ik} = \frac{\partial P_{ik}}{\partial T} - a_{ik} \quad (12,4)$$

ein, so kann man die Gleichung (12,3) folgendermaßen schreiben

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \varrho_{ik} e j_i e j_k - \frac{\partial P_{ik}}{\partial x_i} e j_k - \\ &- \tau_{ik} e j_i \frac{\partial T}{\partial x_k} - P_{ik} \frac{\partial}{\partial x_i} e j_k. \end{aligned} \right\} \quad (12,5)$$

Die beiden ersten Glieder auf der rechten Seite dieser Gleichung stellen die Wärme dar, die infolge der Wärmeleitung und der OHMSchen Arbeit des Stroms erzeugt wird (JOULEsche Wärme). Das dritte und vierte Glied bilden Verallgemeinerungen der Ausdrücke für die uns bereits bekannten PELTIER- und THOMSONwärmen auf den Fall anisotroper Medien. Das letzte Glied

gilt ausschließlich für anisotrope Medien (im isotropen Fall fällt es fort) und stellt den neuen, den Kristallen eigentümlichen thermischen Effekt dar. Wir schreiben die verallgemeinerten Gesetze für die elektrische und die Wärmeleitung (12,1) in der Form

$$\left. \begin{aligned} j_i &= -\gamma_{11}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\mu}{T} + \gamma_{12}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{1}{T}, \\ q_i &= -\gamma_{21}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\mu}{T} + \gamma_{22}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{1}{T} - \mu j_i, \end{aligned} \right\} \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (12,6)$$

Das Gleichungssystem (12,6), das tensorielle Analogon des Systems (9,1), stimmt offenbar bei ganz bestimmten Beziehungen zwischen den Koeffizienten dieser beiden Systeme mit (12,1) überein. Und zwar müssen folgende Gleichungen bestehen:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{11}^{ik} &= \frac{1}{e} T \sigma_{ik}, \\ \frac{1}{T^2} [\mu^2 \gamma_{11}^{ik} - \mu (\gamma_{12}^{ik} + \gamma_{21}^{ik}) + \gamma_{22}^{ik}] &= \kappa_{ik}, \end{aligned} \right\} \quad (12,7)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T} (\mu \gamma_{11}^{ik} - \gamma_{21}^{ik}) &= -\frac{1}{e} P_{ik} \sigma_{ik}, \\ \frac{1}{T^2} (\mu \gamma_{11}^{ik} - \gamma_{12}^{ik}) &= -\frac{1}{e} \sigma_{il} a_{ik}. \end{aligned} \right\} \quad (12,8)$$

Das Symmetrieprinzip der kinetischen Koeffizienten sagt im Fall anisotroper Körper aus, daß

$$\gamma_{12}^{ik} = \gamma_{21}^{ki}. \quad (12,9)$$

Die erste Gleichung (12,7) zeigt die Symmetrie der Koeffizienten γ_{11}^{ik} :

$$\gamma_{11}^{ik} = \gamma_{11}^{ki}, \quad (12,10)$$

und daraus folgt

$$P_{ik} = T a_{ki}, \quad (12,11)$$

d. h. die zweite thermoelektrische Beziehung.

Mit Hilfe der Beziehung (12,11) kann man die Gleichung (12,3) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \varrho_{ik} e j_i e j_k - T \frac{\partial}{\partial x_i} (S_{ik} j_k), \quad (12,12)$$

dabei ist

$$S_{ik} = \frac{P_{ik}}{T} \quad (12,13)$$

die Komponente des Entropiestroms, und das Glied

$$q = -T \frac{\partial}{\partial x_i} (S_{ik} j_k) \quad (12,14)$$

stellt die Wärme dar, die infolge der thermoelektrischen Prozesse erzeugt wird.

Gehen wir in (12,14) von der differentiellen zur Integralform über, so erhalten wir folgende Formel für die Wärmemenge Q_P , die infolge des PELTIEReffekts in der Flächeneinheit der Grenzfläche zweier Medien erzeugt wird:

$$Q_P = T |S_{ik} j_k n_i|_a, \quad (12,15)$$

dabei sind die n_i die Richtungs cosinus der Grenzfläche.

Aus (12,15) geht hervor, daß in anisotropen Körpern auch in homogenen Gebieten ein PELTIEReffekt eintreten kann, wenn sie Stücke verschieden orientierter Kristalle enthalten (Abb. 1). PELTIERwärme kann nach (12,15) auch an der freien Oberfläche eines kristallinen Leiters erzeugt werden, wenn diese Oberfläche einen spitzen Winkel mit den Hauptachsenrichtungen der Kristalle bildet (Abb. 2).

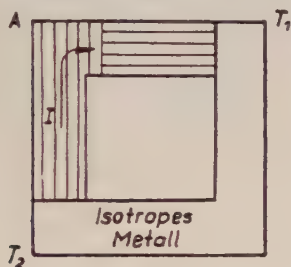


Abb. 1.



Abb. 2.

Außerdem kann in Kristallen in homogenen isothermen Leiterstücken eine Wärmeerzeugung im Volumen eintreten, die nicht mit dem Vorhandensein irgendwelcher Trennflächen zusammenhängt. Diese Wärmeerzeugung beruht auf dem anisotropen Glied $-e P_{ik} \frac{\partial}{\partial x_i} j_k$ in Gleichung (12,14) und tritt deshalb dort ein, wo die Stromlinien Knicke aufweisen (bei A in Abb. 1). Außerdem kann eine transversale Thermospannung, d. h. eine Thermospannung senkrecht zur Richtung des Temperaturgradienten auftreten, denn der thermoelektrische Koeffizient hat jetzt Tensorcharakter.

§ 13. Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen

Die oben dargelegte Theorie läßt sich auf den Fall eines Magnetfeldes verallgemeinern. Die verhältnismäßig einfachen Erscheinungen der elektrischen und der Wärmeleitung werden in Anwesenheit eines Magnetfeldes kompliziert, und es treten neue, die sogenannten thermomagnetischen und galvanomagnetischen Effekte hinzu. Die ersteren beruhen auf der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Wärmestrom, die zweiten auf der Einwirkung des Magnetfeldes auf den elektrischen Strom.

Der Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf das Medium läßt sich als eine eigenartige Anisotropie in diesem Medium behandeln; sie entspricht etwa der Anisotropie einer Drehung des Systems um eine feste Achse. FRENKEL (17) schlug vor, diese Anisotropie als Gyrotropie zu bezeichnen. Jeder Tensor L_{ij} , der eine Eigenschaft eines Systems kennzeichnet, läßt sich in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil aufspalten

$$L_{ij} = L_{(ij)} + L_{[ij]}, \quad (13,1)$$

dabei ist

$$L_{(ij)} = L_{(ji)}, \quad L_{[ij]} = -L_{[ji]}. \quad (13,2)$$

Die gyrotropen Medien sind dadurch gekennzeichnet, daß der symmetrische Anteil des Tensors L_{ij} proportional dem Einheitstensor ist, d. h.

$$L_{(ij)} = L \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j, \\ 1 & i = j. \end{cases} \quad (13,3)$$

Die thermomagnetischen und galvanomagnetischen Erscheinungen lassen sich im wesentlichen auf die Erscheinungen der elektrischen und der Wärmeleitung in einem gyrotropen Medium zurückführen. Von diesem Standpunkt aus werden wir sie jetzt auch behandeln.

Zum Aufbau der Theorie gehen wir von den verallgemeinerten Gesetzen der elektrischen und der Wärmeleitung aus, und zwar von ihrer tensoriellen Form (12,1); zur Vereinfachung der weiteren Rechnung ist es zweckmäßig, sie unter Verwendung von $\varrho_{ik} \sigma_{kl} = \delta_{il}$ folgendermaßen zu schreiben¹⁾:

$$\begin{aligned} E_i &= \varrho_{ik} e j_k + \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i &= P_{ik} e j_k - \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \end{aligned} \quad (13,4)$$

Berücksichtigt man die Gyrotropie des Mediums (siehe die Formeln (13,2) (13,3)) und liegt das Magnetfeld in Richtung der z-Achse, so kann man das System (13,4) folgendermaßen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \varrho e j_x + \varrho_{[xy]} e j_y + \alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ E_y &= -\varrho_{[xy]} e j_x + \varrho e j_y - \alpha_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_x &= P e j_x + P_{[xy]} e j_y - \kappa \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_y &= -P_{[xy]} e j_x + P e j_y + \kappa_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa \frac{\partial T}{\partial y}. \end{aligned} \right\} \quad (13,5)$$

Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen lassen sich in „transversale“ (der elektrische oder thermische Effekt erfolgt senkrecht zur Richtung des ursprünglichen elektrischen oder Wärmestroms) und in „longitudinale“ (die Effekte erfolgen parallel zur Richtung der ursprünglichen Ströme) einteilen. Gemäß den Versuchsbedingungen (ob sich die

¹⁾ Wir lassen bequemlichkeitshalber bewußt die weiteren Glieder fort, die von $\partial \mu_0 / \partial z$ abhängen und eigentlich noch in dem System (12,1) vorkommen. Diese Vernachlässigung hat keinen Einfluß auf das Endergebnis, das der experimentellen Situation entspricht; denn das Glied $\text{grad } \mu_0$, das in die Definition des thermoelektrischen Feldes E eingeht (siehe (6,8)), fällt aus der Definition der differentiellen Thermospannung (6,10) durch die Integrale A (6,9) heraus.

untersuchte Probe in einem Thermostaten befindet oder ob sie adiabatisch von dem äußeren Medium isoliert ist) kann man „isotherme“ und „adiabatische“ Effekte unterscheiden.

Wir bringen jetzt eine kurze Übersicht über die erwähnten Erscheinungen.

I. Galvanomagnetische Erscheinungen

A. Transversale Effekte

1. Der HALLEffekt. In einem von einem elektrischen Strom durchflossenen Leiter zeigt sich in Anwesenheit eines Magnetfeldes ein elektrisches Feld E_y senkrecht zur Richtung des Stroms $e j_x$. Diese Feldstärke ist proportional der elektrischen Stromdichte und der magnetischen Feldstärke an der betreffenden Stelle. Der Proportionalitätskoeffizient, die HALLkonstante, wird durch die Bedingung

$$R^\perp = \frac{E_y}{e j_x H_z} \quad (13,6)$$

definiert.

Unter der Einwirkung dieser HALLfeldstärke E_y fließt ein elektrischer Strom $e j_y$, der bei begrenzten Abmessungen des Versuchskörpers zum Auftreten einer Spannung, der HALLspannung, zwischen seinen Seitenflächen führt;

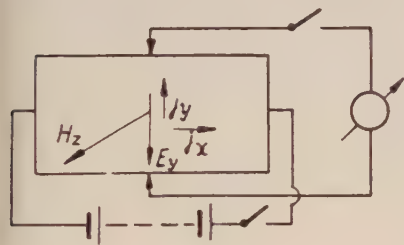


Abb. 3.

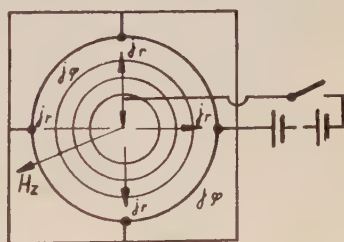


Abb. 4.

diese Spannung kompensiert den Strom in Richtung der y -Achse (Abb. 3). Man kann jedoch auch Bedingungen schaffen, unter denen der HALLstrom einen geschlossenen Kreis bildet, so daß keine HALLspannung auftritt (CORBINOeffekt, Abb. 4).

In Abhängigkeit vom thermischen Zustand der untersuchten Probe kann man den isothermen (R_{is}^\perp) oder den adiabatischen (R_{ad}^\perp) HALLkoeffizienten messen. Gewöhnlich ist jedoch R_{ad}^\perp am leichtesten zugänglich.

2. Der ETTINGHAUSEffekt. Ein transversaler elektrischer Strom erzeugt in einem Magnetfeld einen ebenfalls transversalen Temperaturgradienten (ETTINGHAUSEffekt). Dieser Effekt ist adiabatisch und wird durch den Koeffizienten

$$P^\perp = \frac{\partial T}{e j_x H_z} \quad (13,7)$$

gekennzeichnet.

B. Longitudinale Effekte.

1. Die isotherme und die adiabatische Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld. Ein Magnetfeld in Richtung des ursprünglichen elektrischen Stroms erzeugt eine zusätzliche elektrische Feldstärke, die sich als Änderung des elektrischen Widerstandes äußert. Sie wird gekennzeichnet durch den Koeffizienten

$$R^{\parallel} = \frac{E_x}{e j_x}. \quad (13,8)$$

2. Die isotherme und der adiabatische NERNSTeffekt sind die longitudinalen Analoga zum ETTINGHAUSENEffekt. Sie werden beschrieben durch die Koeffizienten

$$P^{\parallel} = \frac{\frac{\partial T}{\partial x}}{e j_x}. \quad (13,9)$$

II. Thermomagnetische Erscheinungen

A. Transversale Effekte.

1. Der isotherme und der adiabatische ETTINGHAUSEN-NERNSTeffekt entsprechen dem HALLeffekt, nur mit dem Unterschied, daß der primäre Strom hier kein elektrischer, sondern ein Wärmestrom ist. Der Koeffizient ist

$$Q^{\perp} = \frac{E_y}{\frac{\partial T}{\partial x} H_z}. \quad (13,10)$$

2. Der adiabatische RIGHI-LEDUC-Effekt entspricht dem ETTINGHAUSENEffekt:

$$S^{\perp} = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{\frac{\partial T}{\partial x} H_z}. \quad (13,11)$$

B. Longitudinale Effekte.

1. Die isotherme und die adiabatische Änderung der Wärmeleitfähigkeit im Magnetfeld:

$$\kappa^{\parallel} = - \frac{q_x}{\frac{\partial T}{\partial x}}. \quad (13,12)$$

2. Der longitudinale ETTINGHAUSEN-NERNSTeffekt

$$Q^{\parallel} = \frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}}. \quad (13,13)$$

Wir kommen nun zur Berechnung dieser Koeffizienten auf Grund der Gleichungen (13,5).

Der HALLeffekt. Wir gehen aus von der Definition der HALLkonstanten (13,6) und berücksichtigen die Bedingungen für Isothermie oder Adiabasie, die im gegebenen Fall folgendermaßen aussehen:

$$j_y = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (13,14)$$

(Isothermiebedingung),

$$j_y = \frac{\partial T}{\partial x} = q_y = 0 \quad (13,15)$$

(Adiabasiebedingung).

Aus der zweiten Gleichung (13,5) folgt dann unmittelbar

$$R_{is}^\perp = -\frac{1}{H_z} \varrho_{[xy]}, \quad (13,16)$$

und aus der zweiten und vierten Gleichung

$$R_{ad}^\perp = -\frac{1}{H_z} \left\{ \varrho_{[xy]} + \frac{\alpha}{\kappa} P_{[xy]} \right\}, \quad (13,17)$$

hierbei deuten die unteren Indizes am HALLkoeffizienten an, ob es sich um einen adiabatischen oder um einen isothermen Effekt handelt. Aus (13,16) und (13,17) geht hervor, daß der adiabatische HALLeffekt das Auftreten eines transversalen Temperaturgradienten berücksichtigt (ETTINGHAUSENEffekt; vergleiche Formel (13,8)), der eine zusätzliche Spannung erzeugt, die sich der isothermen HALLspannung überlagert.

ETTINGHAUSENEffekt. Unter Benutzung der Definition (13,7) und der Adiabasiebedingung (13,15) erhält man aus der vierten Gleichung (13,5) leicht:

$$P^\perp = -\frac{1}{H_z} \frac{P_{[xy]}}{\kappa}. \quad (13,18)$$

Widerstandsänderung im Magnetfeld. Aus der ersten Gleichung (13,5) folgt im isothermen Fall

$$R_{is}^\parallel = \varrho, \quad (13,19)$$

aus der ersten und zweiten im adiabatischen Fall

$$R_{ad}^\parallel = \varrho - \frac{\alpha_{[xy]}}{\kappa} P_{[xy]}. \quad (13,20)$$

Analog bestimmt man alle übrigen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Konstanten:

$$P_{is}^\parallel = \frac{1}{\kappa} P, \quad (13,21)$$

$$P_{ad}^\parallel = \frac{\kappa P + \kappa_{[xy]} P_{[xy]}}{\kappa^2 + \kappa_{[xy]}^2}, \quad (13,22)$$

$$Q_{is}^{\perp} = -\frac{1}{H_z} \alpha_{[xy]}, \quad (13,23)$$

$$Q_{ad}^{\perp} = -\frac{1}{H_z} \left\{ \alpha_{[xy]} - \frac{a}{\kappa} \kappa_{[xy]} \right\}, \quad (13,24)$$

$$S^{\perp} = \frac{1}{H_z} \frac{\kappa_{[xy]}}{\kappa}, \quad (13,25)$$

$$Q_{is}^{\parallel} = a, \quad (13,26)$$

$$Q_{ad}^{\parallel} = a + \frac{\alpha_{[xy]}}{\kappa} \kappa_{[xy]}, \quad (13,27)$$

$$\kappa_{is}^{\parallel} = \kappa, \quad (13,28)$$

$$\kappa_{ad}^{\parallel} = \kappa + \frac{\kappa_{[xy]}^2}{\kappa}. \quad (13,29)$$

Aus den Formeln (13,6) bis (13,29) erhält man leicht Beziehungen zwischen den galvanomagnetischen und den thermomagnetischen Effekten, die nicht von der Gültigkeit des Symmetrieprinzips der kinetischen Koeffizienten abhängen, sondern allein Folgerungen aus der Gyrotropie des Systems darstellen.

Diese Beziehungen sind:

$$R_{ad}^{\perp} - R_{is}^{\perp} = Q_{is}^{\parallel} P^{\perp}, \quad (13,30)$$

$$R_{ad}^{\parallel} - R_{is}^{\parallel} = -H_z^2 Q_{is}^{\perp} P^{\perp}, \quad (13,31)$$

$$Q_{ad}^{\perp} - Q_{is}^{\perp} = Q_{is}^{\parallel} S^{\perp}, \quad (13,32)$$

$$Q_{ad}^{\parallel} - Q_{is}^{\parallel} = -H_z^2 Q_{is}^{\perp} S^{\perp}, \quad (13,33)$$

$$\kappa_{ad}^{\parallel} - \kappa_{is}^{\parallel} = H_z^2 \kappa_{is}^{\parallel} (S^{\perp})^2. \quad (13,34)$$

Zur Ableitung weiterer Beziehungen zwischen den untersuchten Erscheinungen muß man die Symmetrie der kinetischen Koeffizienten heranziehen:

$$\gamma_{ij}^{xy}(\mathfrak{H}) = \gamma_{ji}^{yx}(-\mathfrak{H}), \quad i, j = 1, 2. \quad (13,35)$$

Man überzeugt sich leicht, daß infolge der Gyrotropie des Mediums aus (13,35) folgt, daß die symmetrischen Anteile der Koeffizienten γ_{ij} gerade Funktionen des Magnetfeldes sind, während die antisymmetrischen Anteile ungerade sind, also

$$\gamma_{ij}^{(xy)}(\mathfrak{H}) = \gamma_{ij}^{(xy)}(-\mathfrak{H}), \quad \gamma_{ij}^{[xy]}(\mathfrak{H}) = -\gamma_{ij}^{[xy]}(-\mathfrak{H}). \quad (13,36)$$

Benutzen wir dies, so können wir leicht zeigen, daß auch die Koeffizienten σ_{ik} , κ_{ik} , P_{ik} , a_{ik} die gleiche Eigenschaft besitzen, daß also gilt

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\mathfrak{H}) &= \sigma(-\mathfrak{H}), & \sigma_{[xy]}(\mathfrak{H}) &= -\sigma_{[xy]}(-\mathfrak{H}), \\ \kappa(\mathfrak{H}) &= \kappa(-\mathfrak{H}), & \kappa_{[xy]}(\mathfrak{H}) &= -\kappa_{[xy]}(-\mathfrak{H}), \\ a(\mathfrak{H}) &= a(-\mathfrak{H}), & a_{[xy]}(\mathfrak{H}) &= -a_{[xy]}(-\mathfrak{H}), \\ P(\mathfrak{H}) &= P(-\mathfrak{H}), & P_{[xy]}(\mathfrak{H}) &= -P_{[xy]}(-\mathfrak{H}). \end{aligned} \right\} \quad (13,37)$$

Aus (13,37) und (12,8) folgt weiterhin, daß die zweite thermoelektrische Beziehung bei Anwesenheit eines Magnetfeldes folgende Form hat:

$$\left. \begin{aligned} P &= T\alpha, \\ P_{[yx]} &= -T\alpha_{[yx]}. \end{aligned} \right\} \quad (13,38)$$

Die thermoelektrischen Erscheinungen im Magnetfeld, zumindest die longitudinalen Effekte, unterscheiden sich also nicht wesentlich von den thermoelektrischen Erscheinungen in gewöhnlichen anisotropen Medien.

Mit Hilfe von (13,38) kann man weitere drei Beziehungen ableiten

$$\kappa_{is}^{\parallel} P_{is}^{\parallel} = TQ_{is}^{\parallel}, \quad (13,39)$$

$$\kappa_{is}^{\parallel} P^{\perp} = TQ_{is}^{\perp}, \quad (13,40)$$

$$\kappa_{ad}^{\parallel} P_{ad}^{\parallel} = TQ_{ad}^{\parallel}. \quad (13,41)$$

Diese Gleichungen werden gewöhnlich als BRIDGMANSche Beziehungen bezeichnet; BRIDGMAN leitete sie auf Grund der Voraussetzung ab, daß die thermoelektrischen Erscheinungen im Magnetfeld nach wie vor im thermodynamischen Sinne reversibel sind.

§ 14. Der Wirkungsgrad der Thermoelemente

Der Nutzeffekt von thermoelektrischen Geräten als Generatoren eines elektrischen Stroms hängt letzten Endes vom Wirkungsgrad des thermoelektrischen Prozesses ab. Dieses Problem behandeln wir in diesem Paragraphen auf Grund der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse.

Wir betrachten ein Thermoelement, das vom äußeren Medium adiabatisch isoliert ist, abgesehen von den Enden 1 und 2, die mit Thermostaten der Temperatur T_1 und T_2 Wärme austauschen (Abb. 5). R_e sei der Außenwiderstand, R_i der Widerstand des Thermoelements bei gegebener Temperaturverteilung in seinen einzelnen Teilen, ρ_a und ρ_b sind die spezifischen Widerstände der Materialien a und b , κ_a und κ_b ihre spezifischen Wärmeleitfähigkeiten.

Das Energiegleichgewicht in diesem Thermoelement läßt sich bei Stationarität folgendermaßen ausdrücken [siehe (5,1)]:

$$Q_1 - Q_2 = I^2 R_e, \quad (14,1)$$

dabei ist Q_1 die Wärme, die dem heißen Thermostaten in der Zeiteinheit entnommen wird, Q_2 die Wärme, die in der Zeiteinheit an den kalten Thermostaten abgegeben wird; $I^2 R_e$ ist die Leistung des gesamten thermoelektrischen Stromes im Außenwiderstand. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt in dem betrachteten stationären Fall, daß

$$\int \frac{\partial s}{\partial t} dV = 0,$$



Abb. 5.

wobei die Integration sich über das gesamte Volumen des Thermoelements erstreckt. Unter Benutzung der Gleichung (10,2), (6,11), (6,12) und (9,5) erhält man leicht

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \int k \left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dl} \right)^2 dl + I^2 \int \frac{1}{T} \frac{\varrho}{s'} dl, \quad (14,2)$$

wobei k die Wärmeleitfähigkeit der Längeneinheit des Leiters und s' sein Querschnitt ist. Die Integrale erstrecken sich über die ganze Schaltung des Thermoelements.

Der Wirkungsgrad des Thermoelements wie auch jeder anderen Wärmemaschine ist definiert als das Verhältnis der nutzbaren Arbeit, die sie liefert, zu der aus dem heißen Thermostaten entnommenen Wärmemenge:

$$\eta' = \frac{I^2 R_e}{Q_1} = \frac{A^2}{4 R_0 Q_1}, \quad (14,3)$$

$R_0 = R_e = R_i$, A ist die Thermospannung.

Durch Vergleich von (14,3) und (14,2) erkennt man, daß die Verringerung des Wirkungsgrades des thermoelektrischen Prozesses auf den irreversiblen elektrischen und Wärmeleitungsprozessen beruht, denn wenn sie nicht vorhanden wären, so würde η' genau mit dem CARNOTSchen Wirkungsgrad η übereinstimmen. Kombinieren wir (14,2) und (14,1), so erhalten wir

$$Q_1 = \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \left\{ \frac{1}{T_1} \left[\left(k \frac{dT}{dl} \right)_a + \left(k \frac{dT}{dl} \right)_b \right]_{T=T_1} - \frac{1}{T_2} \left[\left(k \frac{dT}{dl} \right)_a + \left(k \frac{dT}{dl} \right)_b \right]_{T=T_2} + \frac{I^2 R_0}{T_2} \right\}, \quad (14,4)$$

wobei $\Delta T = T_1 - T_2$ der Temperaturabfall im Thermoelement ist.

Zur Bestimmung der Werte des Temperaturgradienten an den Enden des Thermoelements benutzen wir den Energiesatz:

$$k \frac{d^2 T}{dl^2} + I^2 \frac{\varrho}{s'} = 0. \quad (14,5)$$

(Wir haben hier die schwache Temperaturabhängigkeit von α sowie den THOMSONeffekt vernachlässigt.)

Betrachten wir ϱ als temperaturunabhängige Konstante (diese Näherung erweist sich oftmals als hinreichend), so erhalten wir

$$k \frac{dT}{dl} = -k \frac{\Delta T}{L} - I^2 R l + \frac{1}{2} I^2 R L, \quad (14,6)$$

Hierbei wird die Koordinate l vom Ende 1 des Leiters an gerechnet; $R = \varrho \frac{L}{s'}$, wobei L die Länge der Leiter ist. Der Wirkungsgrad beträgt

$$\eta' = \left\{ \frac{4 R_0 (\alpha_a \Phi_a + \alpha_b \Phi_b)}{A^2} \Delta T + \frac{3 T_1 + T_2}{2 \Delta T} \right\}^{-1}, \quad (14,7)$$

wobei $\Phi = s'/L$ ein Formfaktor ist.

Die optimalen geometrischen Abmessungen der Leiter entsprechen den Werten Φ_a und Φ_b , die das Produkt

$$R_0 (\kappa_a \Phi_a + \kappa_b \Phi_b) = \left(\frac{\varrho_a}{\Phi_a} + \frac{\varrho_b}{\Phi_b} \right) (\kappa_a \Phi_a + \kappa_b \Phi_b)$$

bei vorgegebenen Werten ϱ_a , ϱ_b , κ_a , κ_b zum Minimum machen. Nach den üblichen Regeln erhalten wir:

$$\left(\frac{\Phi_a}{\Phi_b} \right)_{opt} = \left(\frac{\kappa_b \varrho_a}{\kappa_a \varrho_b} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Am günstigsten ist also der Fall, daß die Formfaktoren der Leiter a und b so gewählt sind, daß die Wärmeleitfähigkeiten und die elektrischen Widerstände gleich sind.

Der Wirkungsgrad eines Thermoelements mit optimalen Werten der geometrischen Parameter beträgt

$$\eta' = \Delta T \left\{ \frac{4 [(\kappa_a \varrho_a)^{1/2} + (\kappa_b \varrho_b)^{1/2}]^2}{(\bar{\alpha})^2} + \frac{1}{2} (3 T_1 + T_2) \right\}^{-1}, \quad (14,8)$$

wobei $\bar{\alpha}$ die mittlere differentielle Thermospannung im Temperaturintervall ΔT ist:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT. \quad (14,9)$$

Die Formel (14,8) gestattet den Wirkungsgrad eines Thermoelements zu berechnen, wenn die Wärmeleitfähigkeiten, elektrischen Leitfähigkeiten und Thermospannungen und die Temperaturen der Lötstellen bekannt sind, und zwar für den Fall schwacher Abhängigkeit der Größen κ und ϱ von der Temperatur. Im allgemeineren Fall kann man formal die gleiche Abhängigkeit des Wirkungsgrades η' von den angegebenen Größen beibehalten; dann haben aber κ_a , ϱ_a usw. die Bedeutung gewisser effektiver Mittelwerte, die im allgemeinen nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Temperaturgradienten abhängen.

Für die meisten Metalle und Legierungen ist das Produkt $\kappa \varrho$ proportional T , wobei der Proportionalitätskoeffizient bekanntlich $2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{WOhm}}{\text{Grad}^2}$ beträgt. Beziehen wir die Werte $\kappa_a \varrho_a$ und $\kappa_b \varrho_b$ in (15,12) auf die mittlere Temperatur des Thermoelements

$$T_m = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$$

so erhalten wir

$$\eta' = \Delta T \left\{ \frac{19,6 \cdot 10^{-8}}{(\bar{\alpha})^2} 2 T_m + \frac{1}{2} (3 T_1 + T_2) \right\}^{-1}. \quad (14,9)$$

Da die maximale mittlere differentielle Thermospannung der Metalle und Metallegierungen etwa $100 \frac{\mu V}{\text{Grad}}$ beträgt, erhalten wir

$$\eta'_{\text{Metall}} \leq \Delta T (20,1 T_1 + 21,1 T_2)^{-1}. \quad (14,10)$$

Nimmt man T_2 zu 300° K an, so ergibt sich aus Formel (14,10), daß sogar bei einem Temperaturabfall von 500° mit Hilfe der besten metallischen Thermolemente kein Wirkungsgrad über etwa 2% erzielt werden kann. Gewöhnlich beträgt er nur einige Zehntel Prozent.

Die Halbleiter unterscheiden sich von den Metallen durch ihren bedeutend höheren elektrischen Widerstand (hierdurch wird der Wirkungsgrad verringert), aber auch durch ihre unvergleichlich viel höhere Thermospannung. Letzteres macht den Vorzug der Halbleiter gegenüber den Metallen hinsichtlich des Baues von Thermolementen aus ($\bar{\alpha}$ geht nämlich in Formel (14,8) quadratisch ein). Obwohl die Formel (14,8) sich nicht unmittelbar auf diesen Fall anwenden läßt (in Halbleitern ist $\rho \sim e^{AE/2 kT}$), kann man zur Abschätzung des Wirkungsgrades η' von Halbleiterthermolementen folgendermaßen verfahren: man berechnet seine obere und untere Grenze, indem man in Formel (14,8) die Werte für ρ einsetzt, die dem „heißen“ Ende (dem mit der höheren elektrischen Leitfähigkeit) bzw. dem „kalten“ Ende (dem mit der geringeren elektrischen Leitfähigkeit) entsprechen, und zwar bei gleichem, an Hand von Formel (14,9) berechneten $\bar{\alpha}$. Man erhält so für ein Thermolement aus $PbSe$ und $ZnSb$ bei $\Delta T = 400^\circ \text{ C}$ einen Wirkungsgrad von $\eta' \approx 10\%$. Experimentell erzielte man unter diesen Bedingungen einen Wirkungsgrad von etwa 7% (18).

Das Problem der Steigerung des Wirkungsgrades von Thermolementen läßt sich also durch Verwendung der modernsten Halbleitermaterialien lösen. Zwar ist eine Steigerung der Thermospannung der Halbleiter stets mit einer Vergrößerung ihres Widerstandes verbunden, aber diese Schwierigkeiten lassen sich zum Teil durch die Verwendung intermetallischer Halbleiter vom Typ $ZnSb$ umgehen. Weist ihre stöchiometrische Zusammensetzung keine Störungen auf, so kommen diese Verbindungen in ihrem Widerstand den Isolatoren gleich, trotz ihrer hohen Thermospannung. Schon kleinste Störungen der stöchiometrischen Zusammensetzung (Fremdstoffe) können jedoch ρ um viele Größenordnungen herabsetzen, wobei die Thermospannung noch ziemlich hoch bleibt.

Teil II

Kinetische Theorie

Die kinetische Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen geht im Gegensatz zur thermodynamischen Theorie von bestimmten Modellvorstellungen über die Struktur der Metalle und der übrigen elektrischen Leiter aus, in denen thermoelektrische Erscheinungen stattfinden können. Obwohl infolgedessen die Allgemeinheit der Schlußfolgerungen etwas beschnitten wird, — denn es ist schwer, festzustellen, welche Ergebnisse der Theorie allgemeinen Charakters sind und welche durch das gewählte Modell bedingt sind und in der Folge bei Wahl eines anderen Modells abgeändert werden müssen — liegt die außerordentliche Bedeutung der kinetischen Theorie darin, daß sie die kinetischen Koeffizienten zu berechnen gestattet, die in den verallgemeinerten Gesetzen der elektrischen und Wärmeleitung auftreten. Damit werden die Schlußfolgerungen der thermodynamischen Theorie mit ganz konkretem Inhalt erfüllt.

§ 15. Verteilungsfunktion und kinetische Gleichungen

Wir gehen von der Voraussetzung aus, daß der Mikrozustand jedes Teilchens des betrachteten Systems durch eine Anzahl von Parametern λ gekennzeichnet werden kann (Eielektronennäherung der Quantenmechanik).

Die Verteilungsfunktion bezeichnen wir mit n_λ (Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände; n_λ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgend ein Teilchen sich im Zustand λ befindet).

Die Verteilungsfunktion wird bestimmt aus der kinetischen Gleichung, die sich an Hand folgender physikalischer Überlegungen ableiten läßt. Man nimmt an, daß die Verteilung der Teilchen über die Mikrozustände sich aus zwei Gründen ändern kann:

1. Unter dem Einfluß äußerer Faktoren — angelegter Felder, eines Temperaturgradienten.
2. Unter dem Einfluß einer Wechselwirkung zwischen den Teilchen (so genannten Stößen).

Mit $(\partial n_\lambda / \partial t)_{\text{äuß}}$ bezeichnen wir die Änderung der Verteilungsfunktion unter dem Einfluß äußerer Faktoren, mit $(\partial n_\lambda / \partial t)_{\text{st}}$ die Änderung der Verteilungsfunktion infolge von Stößen. Ist der Zustand des Systems stationär, so müssen die Einflüsse dieser beiden Faktoren einander kompensieren:

$$\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right)_{\text{äuß}} = - \left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right)_{\text{st}}. \quad (15,1)$$

Die Verteilungsfunktionen der Elektronen und Schallquanten bezeichnen wir mit n_f bzw. N_g ; hierbei ist f der Quasiimpuls¹⁾ des Elektrons, g der des Schallquants, $W_{f, f \pm g}$ sei die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons aus einem Zustand mit dem Quasiimpuls f in einen mit dem Quasiimpuls $f \pm g$. ($W_{f, f \pm g}$ ist symmetrisch hinsichtlich f und $f \pm g$).

Nehmen wir an, daß die Verteilungsfunktionen n_f und N_g wenig von ihren Gleichgewichtswerten n_f^0 (FERMI-Verteilung) und N_g^0 (BOSE-EINSTEIN-Verteilung) abweichen, so können wir setzen:

$$n_f = n_f^0 + \varphi_f \frac{dn_f^0}{dx_f}, \quad (15,2)$$

$$N_g = N_g^0 + \Phi_g \frac{dN_g^0}{d\xi_g}, \quad (15,3)$$

wobei
$$x_f = \frac{1}{kT} [\varepsilon(f) - \mu], \quad \xi_g = \frac{1}{kT} \hbar \omega_g \quad (15,4)$$

ist und φ_f und Φ_g als kleine Korrekturen angesehen werden.

Die kinetischen Gleichungen für Elektronen und Schallquanten haben unter Berücksichtigung der ersten Potenzen der Größen φ_f und Φ_g die Form (10)

$$T_e n_f^0 + \sum_g R_{f,g} \Phi_g + \sum_f L_{f,f} \varphi_f = 0, \quad (15,5)$$

$$T_\phi N_g^0 + S_g^{-1} \Phi_g + \sum_f R_{f,g} \varphi_f = 0, \quad (15,6)$$

¹⁾ Wir behalten diese Bezeichnung für den Ausbreitungsvektor bei (Anm. d. dtsh. Red.)

wobei die Koeffizienten der Gleichungen folgende Werte haben:

$$R_{f,g} = (1 - e^{-\xi_g})^{-1} \left[\frac{W_{f,f+g} \delta(\varepsilon_{f+g} - \varepsilon_f - \hbar \omega_g)}{(e^{x_{f+g}} + 1)(e^{-x_f} + 1)} - \frac{W_{f,f-g} \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_{f-g} - \hbar \omega_g)}{(e^{-x_{f-g}} + 1)(e^{x_f} + 1)} \right], \quad (15,7)$$

$$L_{f,f'} = \delta(f' - f) \sum_{f''} \left[\frac{W_{f',f''} \delta(\varepsilon_{f''} - \varepsilon_{f'} - \hbar \omega_{f'-f})}{(e^{x_{f''}} + 1)(e^{-x_{f'}} + 1)(1 - e^{-\xi_{f'-f}})} + \frac{W_{f',f''} \delta(\varepsilon_{f'} - \varepsilon_{f''} - \hbar \omega_{f'-f'')}}{(e^{-x_{f''}} + 1)(e^{x_{f'}} + 1)(1 - e^{-\xi_{f'-f''}})} \right] - \left[\frac{W_{f,f'} \delta(\varepsilon_{f'} - \varepsilon_f - \hbar \omega_{f'-f})}{(e^{x_{f'}} + 1)(e^{-x_f} + 1)(1 - e^{-\xi_{f'-f}})} + \frac{W_{f,f'} \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_{f'} - \hbar \omega_{f'-f})}{(e^{-x_{f'}} + 1)(e^{x_f} + 1)(1 - e^{-\xi_{f'-f'}})} \right], \quad (15,8)$$

$$S_g = \left[\sum_f \frac{W_{f,f+g} \delta(\varepsilon_{f+g} - \varepsilon_f - \hbar \omega_g)}{(e^{x_{f+g}} + 1)(e^{-x_f} + 1)(1 - e^{-\xi_g})} - \frac{1}{\tau_\phi} \frac{dN_g^0}{d\xi_g} \right]^{-1}, \quad (15,9)$$

$$\left. \begin{aligned} T_e n_f^0 &= [\text{grad } \mu + x_f \text{ grad } (kT)] \frac{v_f}{kT} \frac{dn_f^0}{dx_f}, \\ T_\phi N_g^0 &= \xi_g \text{ grad } (kT) \frac{c_g}{kT} \frac{dN_g^0}{d\xi_g}, \\ \text{grad } \mu &= \text{grad } \mu_0 - e\mathcal{E}. \end{aligned} \right\} \quad (15,10)$$

Hierbei sind v_f und c_g die mittleren (quantenmechanischen) Geschwindigkeiten der Elektronen und Schallquanten. \mathcal{E} ist das elektrische Feld (die Verallgemeinerung auf den Fall des Magnetfeldes findet sich in § 23), τ_ϕ ist die Relaxationszeit der Schallquanten. Wie man sieht, ist der Koeffizient $L_{f,f'}$ symmetrisch bezüglich der Indizes f und f' .

§ 16. Formale Lösung der kinetischen Gleichungen¹⁾

Wir führen die zu $L_{f,f'}$ inverse Matrix $K_{f,f'}$ ein, so daß gilt

$$\sum_{f''} K_{f,f''} L_{f'',f'} = \delta(f' - f). \quad (16,1)$$

¹⁾ Die hier und in den folgenden Paragraphen zusammengestellte Matrixbehandlung des Transportproblems ist vom allgemeinen Standpunkt der Leitfähigkeitstheorie außerordentlich interessant. Jedoch dürften sich die letztlich erhaltenen und diskutierten Resultate mit weniger Aufwand ergeben, zumal sich die Verfasser auf hohe Temperaturen beschränken (Anm. d. dtsh. Red.).

Mit Hilfe dieser Matrix können wir dann die Gleichungen (15,5) und (15,6) nach φ_f und Φ_g auflösen

$$\left. \begin{aligned} \varphi_f &= - \sum_{f'} K_{f,f'} T_e n_{f'}^0 + \sum_{f',g} K_{f,f'} R_{f',g} S_g T_e N_g^0, \\ \Phi_g &= - S_g T_e N_g^0 + \sum_{f,f'} S_g K_{f,f'} R_{f,g} T_e n_{f'}^0, \end{aligned} \right\} \quad (16,2)$$

oder ausführlicher

$$\begin{aligned} \varphi_f &= - \frac{\text{grad } \mu}{kT} \sum_{f'} K_{f,f'} v_{f'} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} - \frac{\text{grad } T}{T} \sum_{f'} K_{f,f'} v_{f'} \kappa_{f'} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\ &+ \frac{\text{grad } T}{T} \sum_{f',g} K_{f,f'} R_{f',g} S_g \xi_g c_g \frac{dN_g^0}{d\xi_g}, \end{aligned} \quad (16,3)$$

$$\begin{aligned} \Phi_g &= \frac{\text{grad } \mu}{kT} \sum_{f,f'} K_{f,f'} S_g R_{f,g} v_{f'} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\ &+ \frac{\text{grad } T}{T} \sum_{f,f'} S_g K_{f,f'} R_{f,g} v_{f'} \xi_{f'} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} - \frac{\text{grad } T}{T} S_g \xi_g c_g \frac{dN_g^0}{d\xi_g}. \end{aligned} \quad (16,4)$$

In der Metalltheorie vernachlässigt man gewöhnlich den nicht gleichgewichtsbedingten Anteil der Schallquantenverteilung. L. E. GURJEWITSCH (19) zeigte als erster, daß diese Näherung nicht immer hinreichend ist, da in vielen Fällen zur vollständigeren Beschreibung der Transporterscheinungen in Leitern, insbesondere der thermoelektrischen Erscheinungen, eine Berücksichtigung der Nichtgleichgewichtsverteilung der Schallquanten unerlässlich ist¹⁾.

Die zusätzliche Störung der Verteilungsfunktion der Elektronen unter dem Einfluß der Schallquanten außerhalb des Gleichgewichts bezeichnen wir kurz als „besonderen Gittereinfluß“²⁾. Die Gleichung (16,3) berücksichtigt, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht, diesen Effekt.

§ 17. Die verallgemeinerten Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung in der kinetischen Theorie

Mit Hilfe von (16,3) und (16,4) berechnen wir die Dichten des elektrischen und des Wärmestroms. Definitionsgemäß ist

$$ej_i = e \sum_f \varphi_f \frac{dn_f^0}{dx_f} v_f^i, \quad (17,1)$$

$$w_i = \sum_f \varphi_f \frac{dn_f^0}{dx_f} \varepsilon_f v_f^i + \hbar \sum_g \Phi_g \frac{dN_g^0}{d\xi_g} \omega_g c_g^i, \quad (17,2)$$

$$i = 1, 2, 3,$$

wobei ej_i und w_i die Dichten des elektrischen Stroms bzw. des Energiestroms sind. Ersetzen wir in (17,2) ε_f durch $kT \cdot x_f + \mu$ und erinnern uns an die

¹⁾ Vg. hierzu SOMMERFELD-BETHE, Hdb. d. Phys. 24/2, 538ff., 1933 und auch P. G. KLEMENS, Proc. Phys. Soc. A, 64, 1030, 1951. Zum Problem der Schallquanten-Relaxationszeit vgl. auch P. G. KLEMENS, Proc. Roy. Soc. 208, 108, 1951 (Anm. d. deutsch. Red.).

²⁾ Im Original und in (19) wird von „Anfeuerung“ der Elektronen durch die Schallquanten gesprochen (Anm. d. deutsch. Red.).

in § 7 gegebene Definition des Wärmestromes, so können wir folgende Formeln für die Komponenten des Wärmestroms aufstellen:

$$q_i = kT \sum_f \varphi_f \frac{dn_f^0}{dx_f} x_f v_f^i + kT \sum_g \Phi_g \frac{dN_g^0}{d\xi_g} \xi_g c_g^i. \quad (17,3)$$

Setzen wir in (17,1) und (17,3) die Lösungen (16,3) und (16,4) der kinetischen Gleichungen für Elektronen und Schallquanten ein, so kommen die Gleichungen für den elektrischen und den Wärmestrom auf folgende Form:

$$ej_i = ea^{il} \frac{d\mu}{dx_l} + eb^{il} \frac{\partial T}{\partial x_l}, \quad q_i = c^{il} \frac{\partial \mu}{\partial x_l} + d^{il} \frac{\partial T}{\partial x_l}, \quad (17,4)$$

diese Form kennen wir bereits aus der thermodynamischen Theorie; für die Koeffizienten resultiert:

$$\begin{aligned} a^{il} &= -\frac{1}{kT} \sum_{f,f'} K_{f,f'} v_f^i v_{f'}^l \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}}, \\ b^{il} &= -\frac{1}{T} \sum_{f,f'} K_{f,f'} v_f^i v_{f'}^l x_{f'} \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\ &\quad + \frac{1}{T} \sum_{f,f',g} K_{f,f'} R_{f',g} S_g v_f^i c_g^l \xi_g \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dN_g^0}{d\xi_g}, \\ c^{il} &= -\sum_{f,f'} K_{f,f'} v_f^i v_{f'}^l x_f \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\ &\quad + \sum_{f,f',g} K_{f,f'} R_{f',g} S_g v_f^i c_g^l \xi_g \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dN_g^0}{d\xi_g}, \\ d^{il} &= -k \sum_{f,f'} K_{f,f'} v_f^i v_{f'}^l x_f x_{f'} \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\ &\quad + k \sum_{f,f',g} K_{f,f'} S_g \left[R_{f',g} v_{f'}^l c_g^i x_{f'} \xi_g \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dN_g^0}{d\xi_g} + \right. \\ &\quad \left. + R_{f',g} v_f^l c_g^i x_f \xi_g \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} \frac{dN_g^0}{d\xi_g} \right] - k \sum_g S_g c_g^i c_g^l \xi_g^2 \left(\frac{dN_g^0}{d\xi_g} \right)^2. \end{aligned} \quad (17,5)$$

In den Gleichungen (17,4) erstreckt sich die Summierung über die doppel auftretenden Indizes. Von wesentlicher Bedeutung ist die Symmetrie der Matrix $L_{f,f'}$ und die daraus folgende Symmetrie der inversen Matrix $K_{f,f'}$. Denn es ergibt sich damit sofort:

$$a^{il} = a^{li}, \quad d^{il} = d^{li}, \quad c^{li} = T b^{il}. \quad (17,6)$$

Diese Beziehungen sprechen für den betrachteten Fall das Prinzip der mikroskopischen Umkehrbarkeit aus (Symmetrie-Prinzip der kinetischen Koeffizienten). Die zweite thermoelektrische Beziehung, welche, wie wir gesehen, äquivalent der Gleichung $c^{li} = T b^{il}$ ist, gilt auch bei Berücksichtigung

tigung des „besonderen Gittereinflusses“. Obwohl die Schallquanten unmittelbar nur an der Wärme- (Energie-) Übertragung, nicht aber am Elektrizitäts-transport beteiligt sind, rufen sie trotzdem mittelbar, wegen des „besonderen Gittereinflusses“ auf die Elektronen, einen zusätzlichen elektrischen Strom hervor.

§ 18. Die kinetischen Gleichungen im Fall hoher Temperaturen. Die freie Weglänge der Elektronen

Die explizite Berechnung der inversen Matrix $K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$, mit deren Hilfe wir die kinetischen Gleichungen (15,5) und (15,6) lösen, ist im allgemeinen mit außerordentlichen mathematischen Schwierigkeiten verbunden, insbesondere im Gebiet mittlerer Temperaturen. Da uns hauptsächlich die Anwendung der Theorie auf Halbleiter interessiert, beschränken wir uns auf den verhältnismäßig einfachen Fall hoher Temperaturen, den wir in diesem Paragraphen etwas eingehender behandeln wollen.

Unter hohen Temperaturen werden hier Temperaturen verstanden, die bedeutend größer sind als die DEBYE-Temperatur Θ . In diesem Fall ist die mittlere Energie der Schallquanten sehr viel kleiner als die mittlere Elektronenenergie:

$$\hbar \bar{\omega}_g \ll \bar{\epsilon}_f.$$

Bei hohen Temperaturen können wir also im Mittel die Stöße zwischen Elektronen und Schallquanten als elastisch ansehen, denn die Elektronen, die infolge dieser Stöße ihre Bewegungsrichtung ändern, ändern ihre Energie hierbei fast gar nicht. Außerdem erzeugen und absorbieren bei hohen Temperaturen die Elektronen im wesentlichen nur die „schwersten“ Schallquanten mit Energien in der Größenordnung von $k\Theta$. Beschränkt man sich auf die Behandlung isotroper Medien, so kann man die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$ für die Elektronen in der Form $W_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}(\cos \vartheta)$ schreiben, wobei ϑ der Winkel zwischen den Richtungen der Vektoren \mathbf{f} und \mathbf{f}' ist. Dasselbe gilt natürlich auch für die Koeffizienten $R_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$, S_g und $L_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$, die mit $W_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$ durch die Formeln (15,7), (15,8) und (15,9) verknüpft sind. Bei hohen Temperaturen können wir in allen diesen Formeln die Glieder $\hbar \omega_g$ in den Argumenten der δ -Funktionen als gegenüber ϵ_f und $\epsilon_{f'}$, unwesentlich fortlassen und $(1 - e^{-\epsilon_g})^{-1}$ durch T/Θ ersetzen, was wiederum wegen der Kleinheit von $\hbar \omega_g$ möglich ist. Wir benutzen die Orthogonalität der Matrizen $K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$ und $L_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$:

$$\begin{aligned} \frac{2}{(2\pi)^3} \int K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}''}(\cos \vartheta'') L_{\mathbf{f}', \mathbf{f}''}(\cos \vartheta') f''^2 df'' \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi = \\ = \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f - f')}{f'^2} \frac{\delta(\vartheta)}{\sin \vartheta} \delta(\varphi), \end{aligned} \quad (18,1)$$

wobei ϑ'' der Winkel zwischen den Richtungen von \mathbf{f} und \mathbf{f}'' ,
 ϑ' der Winkel zwischen den Richtungen \mathbf{f}' und \mathbf{f}'' ,
 ϑ der Winkel zwischen den Richtungen \mathbf{f} und \mathbf{f}' , ist.

$\frac{2}{(2\pi)^3}$ ist die Dichte der Elektronenzustände im Quasiimpulsraum. Für hohe Temperaturen wird dabei

$$L_{f',f}(\cos \vartheta') = - \frac{\delta(f-f')}{f'^2} \frac{\delta(\vartheta')}{\sin \vartheta'} \frac{\delta(\varphi')}{4\pi} \frac{T}{\theta} \frac{dn_f^0}{dx_{f'}} f'^2 \frac{df'}{d\varepsilon_{f'}} \times \\ \times \int W_{f,f'}(\cos \chi) \sin \chi d\chi - \frac{T}{\theta} \delta(\varepsilon_{f''} - \varepsilon_{f'}) W_{f'',f'}(\cos \vartheta') \times \\ \times \left[\frac{1}{(e^{x_{f''}} + 1)(e^{-x_{f'}} + 1)} + \frac{1}{(e^{-x_{f''}} + 1)(e^{x_{f'}} + 1)} \right]. \quad (18,2)$$

Wir entwickeln $K_{f,f''}(\cos \vartheta'')$ in eine Reihe nach Kugelfunktionen:

$$K_{f,f''}(\cos \vartheta'') = \sum_{l=0}^{\infty} A_{f,f''}^l P_l(\cos \vartheta''). \quad (18,3)$$

Unter Benutzung des Entwicklungssatzes für die Kugelfunktionen sowie der Formeln (18,1) bis (18,3) erhalten wir nach einfachen Umformungen

$$K_{f,f'}(\cos \vartheta) = \frac{1}{2\pi} \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f-f')}{f^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(2l+1) P_l(\cos \vartheta)}{2 B_{f'}^l}, \quad (18,4)$$

mit

$$B_{f'}^l = - \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{dn_f^0}{dx_{f'}} f'^2 \frac{df'}{d\varepsilon_{f'}} \frac{T}{\theta} \int W_{f,f'}(\cos \chi) [1 - P_l(\cos \chi)] \sin \chi d\chi$$

Für Kristalle mit einem Symmetriezentrum bleiben in dieser Entwicklung nur die Glieder ungerader Ordnung l stehen. Gewöhnlich beschränkt man sich auf das erste Glied, setzt also

$$K_{f,f'}(\cos \vartheta) = \frac{3}{4\pi} \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f-f')}{f'^2} \frac{\cos \vartheta}{B_{f'}^1}, \quad (18,5)$$

mit

$$B_{f'}^1 = - \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{dn_f^0}{dx_{f'}} f'^2 \frac{df'}{d\varepsilon_{f'}} \frac{T}{\theta} \int W_{f,f'}(\cos \chi) (1 - \cos \chi) \sin \chi d\chi. \quad (18,6)$$

Um die inverse Matrix $K_{f,f'}(\cos \vartheta)$ zu finden, muß man also die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{f,f'}$ kennen. Sie lassen sich mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung bestimmen.

Um φ_f zu finden, müssen wir noch die Summe

$$I_f = \sum_g R_{f,g} S_g \xi_g(c_g) \frac{dN_g^0}{d\xi_g}$$

berechnen (der Temperaturgradient und das Feld liegen in Richtung der y -Achse).

Bei hohen Temperaturen gelten die Näherungsformeln [siehe z. B. (10), (19)]:

$$\begin{aligned} S_g &\cong -\frac{1}{\tau_\phi} \frac{dN_g^0}{d\xi_g}, \\ S_g \xi_g \frac{dN_g^0}{d\xi_g} &\cong -\tau_\phi \xi_g \cong -\tau_\phi \frac{\Theta}{T}, \\ (c_g)_y &\cong \bar{c} \frac{g_y}{g} = \bar{c} \frac{g_y}{\hbar \omega_g} \cong \hbar \bar{c}^2 \frac{g_y}{k\Theta}. \end{aligned} \quad (18,6b)$$

Nach einigen leichten Rechnungen erhalten wir

$$I_f = \frac{m^* \bar{c}^2}{kT} \tau_\phi v_f \cos \vartheta'' B_f^1, \quad (18,7)$$

wobei \bar{c} die Schallgeschwindigkeit, ϑ'' der Winkel zwischen der Richtung von f' und der y -Achse und m^* die effektive Masse des Elektrons bedeuten.

Es wird also

$$\varphi_f = \left[\frac{l_f}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial y} + x_f \frac{l_f}{T} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{m^* \bar{c}^2}{kT^2} \tau_\phi v_f \frac{\partial T}{\partial y} \right] \cos \vartheta, \quad (18,8)$$

ϑ ist der Winkel zwischen der Richtung von f und der y -Achse, und l_f die sogenannte freie Weglänge der Elektronen:

$$l_f = \frac{v_f}{B_f^1} \frac{dn_f^0}{dx_f} = \frac{\pi^2}{\hbar} \left[f^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_f} \right)^2 \frac{T}{\theta} \int_0^\pi W_{f,f}(\cos \chi) (1 - \cos \chi) \sin \chi d\chi \right]^{-1}. \quad (18,9)$$

Das letzte Glied der Gleichung (18,8), das von den Relaxationseigenschaften des Schallquantensystems abhängt, berücksichtigt den aus § 17 bekannten „besonderen Gittereinfluß“.

§ 19. Thermoelektrische Erscheinungen in einwertigen Metallen bei hohen Temperaturen

Die Eigentümlichkeit der thermoelektrischen Erscheinungen in Metallen liegt in der hohen Entartung des Elektronengases. In diesem Paragraphen beschränken wir uns auf die Behandlung der einfachsten — einwertigen — Metalle, bei denen das Einelektronenschema, das in der kinetischen Theorie verwendet wird, gewöhnlich zu befriedigenden Ergebnissen führt. Dann benutzt man zweckmäßigerweise die effektive Masse und schreibt den Zusammenhang zwischen Energie und Quasiimpuls

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2 f^2}{2 m^*}.$$

Wegen der starken Entartung des Elektronengases ist die Ableitung $\partial n_f^0 / \partial \varepsilon_f$ nur in einem kleinen Energieintervall in der Nähe des chemischen Poten-

tials μ_0 von Null verschieden, wodurch sich die Rechnung stark vereinfacht. Unter Benutzung von

$$\int \frac{dn_f^0}{dx_f} dx_f = -1, \quad \int x_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f} dx_f = -\frac{\pi^2}{3}. \quad (19,1)$$

erhalten wir dann aus (18,8) und (17,1), indem wir die Ausdrücke unter den Integralen in Reihen nach Potenzen von x_f entwickeln und uns auf Glieder von höchstens erster Ordnung in den x_f beschränken, folgende Gleichung für den elektrischen Strom:

$$ej = ea \operatorname{grad} \mu + eb \operatorname{grad} T, \quad (19,2)$$

dabei ist

$$a = -\frac{1}{3\pi^2 \hbar} f_0^2 l_0, \quad b = -\frac{k^2 T}{9 \hbar} \left(\frac{d}{d\varepsilon_f} f^2 l_f \right)_{f=f_0} - \frac{\bar{c}^2}{3\pi^2 T} f_0 \tau_\Phi, \quad (19,3)$$

und der Index 0 deutet darauf hin, daß die entsprechenden Größen bei $x_f = 0$, d. h. bei $\varepsilon_f = \mu_0$ zu nehmen sind.

Nach den Ergebnissen der thermodynamischen Theorie ist der Koeffizient des reversiblen Entropiestroms (vgl. § 10):

$$S_f = \frac{b}{a} = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T \left[\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} \right] + \frac{\bar{c}^2 \hbar f_0}{T l_0} \tau_\Phi. \quad (19,4)$$

(Hierbei wurde die lineare Abhängigkeit zwischen j^2 und ε_f benutzt.)

Nach (18,9) hängt der Ausdruck $T l_0$ nicht von der Temperatur ab. In der gleichen Näherung kann man das Glied $\frac{dl_f}{l_f d\varepsilon_f}$ als ebenfalls temperatur-

unabhängig ansehen. Was das Glied $1/\mu_0$ anbelangt, so hängt bekanntlich im Falle der Metallelektronen μ_0 nur sehr schwach von der Temperatur ab.

Die Temperatur geht in das vom „besonderen Gittereinfluß“ herrührende Glied über die Relaxationszeit τ_Φ ein, für die gezeigt wurde (19), daß sie bei hohen Temperaturen umgekehrt proportional der Temperatur ist. Der Entropiestrom beruht also auf zwei Mechanismen, von denen einer zu einer zur Temperatur proportionalen Effekt führt, der andere zu einem Effekt $\sim T^{-1}$. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, Abweichungen der Größe $\alpha(T)$ vom linearen Verlauf aufzuklären, die man manchmal experimentell für Metalle beobachtet, und die innerhalb der alten Theorien keinen Ausdruck fanden. In der Tat folgt aus (19,4) und auf Grund von (10,5), (10,6) und (10,7)¹⁾:

$$P = \frac{1}{3e} \pi^2 k^2 T^2 \left[\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} \right] + \frac{\bar{c}^2 \hbar f_0}{e l_0} \tau_\Phi, \quad (19,5)$$

$$\alpha = \frac{1}{3e} \pi^2 k^2 T \left[\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} \right] + \frac{\bar{c}^2 \hbar f_0}{e T l_0} \tau_\Phi, \quad (19,6)$$

$$\tau = \frac{1}{3e} \pi^2 k^2 T \left[\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} \right] - \frac{\bar{c}^2 \hbar f_0}{e T l_0} \tau_\Phi. \quad (19,7)$$

¹⁾ Die Temperaturabhängigkeit von τ_Φ wird nicht berücksichtigt (Anm. d. deutsch. Red.)

Aus der Form dieser Gleichungen kann man schließen:

1. Das Glied, das den „besonderen Gittereinfluß“ berücksichtigt, ergibt stets einen positiven¹⁾ Beitrag zum THOMSONeffekt und einen negativen zum PELTIEReffekt.
2. Die auf demselben Effekt beruhende zusätzliche Thermospannung, hat stets negatives Vorzeichen und ist in ihrer Temperaturabhängigkeit nicht linear.
3. Auf Grund einer Messung der Thermospannung kann man die Größe der zusätzlichen Thermospannung abschätzen. In der Tat folgt aus (19,6), (19,7) und (2,3):

$$\tau_{\phi} = \frac{e T l_0}{c^2 \hbar f_0} \left(\alpha - T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right). \quad (19,8)$$

4. Das Vorzeichen der Thermospannung hängt ab von Vorzeichen und Größe des Gliedes $\frac{dl_f}{l_f d\epsilon_f}$. Ist dieses Glied positiv, so ist $\alpha < 0$. Ist es negativ und wird es dabei seiner absoluten Größe nach durch Gleichung (19,6) bestimmt, so kann das Vorzeichen von α wechseln. Eine Berechnung der Energieabhängigkeit der freien Weglänge des Elektrons ist also von erst-rangiger Bedeutung für die Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen. Diese Berechnung führt zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten für das Elektron unter dem Einfluß des Störpotentials der schwingenden Ionen (Atome) mit Hilfe der Störungsrechnung. Die einfachste Voraussetzung, die man hinsichtlich des Störpotentials der schwingenden Atome machen kann, besteht darin, daß die Ionen gemeinsam mit den zugehörigen Elektronenwolken als einheitliches elastisches Kontinuum schwingen (das sogenannte Modell der „deformierbaren“ Ionen). Für einige einwertige Metalle beschreibt dieses Schema die Hauptzüge der Wechselwirkung des Elektrons im Metall mit dem Gitter befriedigend und liefert

$$l_f \sim \epsilon_f^2. \quad (19,9)$$

Setzen wir (19,9) und (19,6) in (19,7) ein und verzichten auf den „besonderen Gittereinfluß“, so erhalten wir die aus der Elektronentheorie der Metalle bekannte Beziehungen

$$P = \frac{1}{e} \pi^2 k^2 T^2 \frac{1}{\mu_0},$$

$$\alpha = \tau = \frac{1}{e} \pi^2 k^2 T \frac{1}{\mu_0}, \quad (19,10)$$

aus denen hervorgeht, daß α und τ bei hohen Temperaturen negativ und proportional der Temperatur sind.

In Tabelle 1 werden die theoretischen und experimentellen Ergebnisse für α und τ für Na, K, Rb, Cs, Li bei hohen Temperaturen (höher als die

¹⁾ $e < 0$ Anm. d. dtsh. Red.).

Schmelzpunkte dieser Metalle) verglichen. Die Kurven in Abbildung 6 zeigen ebenfalls, daß die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung und des THOMSONKoeffizienten (α ausgedrückt in $\mu\text{V}/\text{Grad}$), größenordnungsmäßig mit den Voraussagen der Theorie übereinstimmen, und zwar im Gebiet des flüssigen Zustandes dieser Metalle.

Tabelle 1¹⁾:

Metall	$t^\circ \text{C}$	$\alpha_{\text{exp}} \cdot 10^6$ Volt Grad	$\alpha_{\text{theor}} \cdot 10^6$ Volt Grad	$\left(\frac{\tau}{T}\right)_{\text{exp}} \cdot 10^6$ Volt Grad	$\left(\frac{\tau}{T}\right)_{\text{theor}} \cdot 10^6$ Volt Grad
Na	400	— 4	— 8,8	— 0,0282	— 0,023
K	100	— 7,25	— 4,5	— 0,0275	— 0,036
Rb	200	— 10	— 6,9	— 0,069	— 0,041
Cs	400	— 6	— 8,8	— 0,062	— 0,048
Li	400	+ 41,2	— 8,8	+ 0,040	— 0,016

Wie aus der Tabelle und den Kurven ersichtlich ist, stellt τ_{theor} die experimentellen Ergebnisse ziemlich gut dar, außer für das Li. Bei der Thermospannung ist die Übereinstimmung bedeutend schlechter, obwohl auch hier

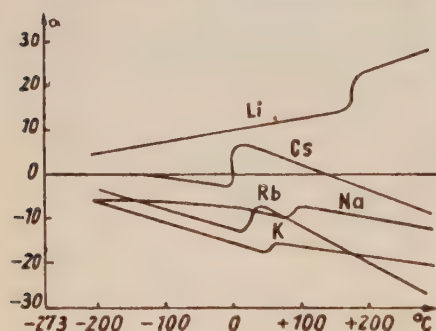


Abb. 6.

die theoretischen und experimentellen Werte größenordnungsmäßig und hinsichtlich des Vorzeichens übereinstimmen (abgesehen vom Li).

In einigen Arbeiten der letzten Jahre (21) finden sich Hinweise darauf, daß der THOMSONKoeffizient nicht nur für Alkalimetalle, sondern auch für einige Metalle von komplizierterer Struktur (Au, Ag, Cu, Pd) im Bereich $T \gg T_m$ eine lineare Funktion der Temperatur sein soll.

Das Modell der „deformierbaren“ Ionen, auf Grund dessen die vor-

stehenden Ergebnisse gewonnen wurden, trägt dem Umstand nicht Rechnung, daß die Elektronen sich im Vergleich mit den schweren Atomresten fast trägheitslos bewegen. Hieraus folgt, daß das Problem der Berechnung des Störpotentials richtiger folgendermaßen formuliert werden müßte: die Bewegung der Atome wird quasistatisch behandelt, und für jede Atomkonfiguration sucht man das „self consistent“ Elektronenpotential auf, denn die Elektronen, die der „Atombewegung“ trägheitslos folgen, haben jedesmal Zeit, ihre „Lage“ so zu verändern, daß ihre potentielle Energie im Feld der Atome zu jedem Zeitpunkt minimal ist (adiabatische Näherung). Dieses physikalische Schema legten BARDEEN (22) und SEROWA (23) ihrer Be-

¹⁾ Die Daten in Tabelle 1 wurden nach experimentellen Kurven (20) berechnet.

rechnung der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalimetalle zugrunde. SEROWA berechnete auch den THOMSONeffekt für das Lithium (24). BARDEEN benutzt als Wellenfunktionen für die Elektronen ebene nichtmodulierte Wellen und kommt zu folgendem Ergebnis:

$$\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} = \frac{3 - 0,06}{\mu_0},$$

an Stelle von $3/\mu_0$, wie die Theorie der „deformierbaren“ Ionen ergab. In diesem Fall führt also der Effekt der trägheitslosen Neuverteilung der Elektronen zu einer sehr kleinen Korrektur.

In den Arbeiten von SEROWA über die elektrische Leitfähigkeit und den THOMSONeffekt des Lithiums wurden verfeinerte Wellenfunktionen für die Elektronen benutzt (25); SEROWA erhielt als Ergebnis:

$$\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} = \frac{3 - 4,8}{\mu_0}.$$

Beim Li ist also der Effekt der Neuverteilung der Valenzelektronen sehr viel größer. Durch Berücksichtigung des „besonderen Gittereinflusses“ konnte SEROWA die Anomalie im Vorzeichen des THOMSONkoeffizienten im Fall des Lithiums befriedigend klären. Eine Berücksichtigung der verfeinerten Wellenfunktionen der Valenzelektronen liefert auch eine bessere Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte für die elektrische Leitfähigkeit des Lithiums (23). Möglicherweise beruht die ungenügende Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Werten für α bei den Alkalimetallen eben darauf, daß man das Verhalten der Leitungselektronen durch die üblichen BLOCHschen und nicht durch die genaueren Wellenfunktionen beschreibt.

§ 20. Das Elektronengleichgewicht im Halbleiter

Im Metall ist die Anzahl der Ladungsträger und damit auch das chemische Potential konstant und fast temperaturunabhängig. Der grundlegende Unterschied zwischen den Halbleitern und den Metallen besteht in der Tatsache, daß bei den Halbleitern sowohl die Elektronen des Valenz- als auch des Leitfähigkeitsbandes an den Transporterscheinungen beteiligt sind, wobei im verbotenen Gebiet noch verschiedene „Fremdterme“ (im allgemeinsten Sinne des Wortes) liegen können.

Bei einer Temperaturänderung verteilen sich im Halbleiter die Elektronen neu auf das Valenzband, das Leitfähigkeitsband und die Störterme. Die Anzahl der Ladungsträger im Halbleiter ist also stark temperaturabhängig. Bekanntlich läßt sich das chemische Potential des im Gleichgewicht befindlichen Elektronensystems aus der Beziehung

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \int n_f^2 f^2 df d\Omega = n, \quad (20,1)$$

bestimmen, wobei n die Elektronendichte ist und das Integrationsgebiet beim Halbleiter aus dem Valenzband, den Störtermen und dem Leitfähigkeitsband besteht.

In Abhängigkeit von der konkreten Form des Energiespektrums des Halbleiters sowie auch von der Temperatur kann man aus (20,1) verschiedene Beziehungen zwischen n und dem chemischen Potential μ_0 erhalten. Von der Temperatur des Halbleiters, genauer vom Verhältnis der mittleren thermischen Energie kT und der Breite der verschiedenen verbotenen Gebiete im Energiespektrum, hängt (nach dem BOLTZMANNschen Prinzip) die Beteiligung der Elektronen aus den verschiedenen Gebieten des Energiespektrums an den Transportphänomenen ab.

Eine Ableitung der Abhängigkeit zwischen μ_0 und n für verschiedene konkrete Fälle findet sich in dem bekannten Aufsatz von DAWYDOW und SCHMUSCHKEWITSCH (26)¹. Wir notieren hier nur die für uns wichtigsten Formeln, welche für Temperaturen weit über der Entartungstemperatur des Gases, also bei BOLTZMANNstatistik gelten.

a) Reiner Halbleiter ohne Fremdschubstanz:

$$\mu_0 = -\frac{\Delta\varepsilon}{2} - \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{m_-^*}{m_+^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (20,2)$$

Hierbei sind m_-^* , m_+^* die effektiven Massen für Elektronen und Löcher, $\Delta\varepsilon$ ist die Breite des verbotenen Gebiets. Bezeichnet man die Dichten von Elektronen und Löchern mit n_- bzw. n_+ , so ist:

$$n_- = n_+ = \frac{2}{(2\pi)^2} \frac{1}{\hbar} \left(\sqrt{m_-^* m_+^*} kT \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}}, \quad (20,3)$$

b) Elektronen-Fremdhalbleiter oder Löcher-Fremdhalbleiter bei Temperaturen, die weit von der Sättigung entfernt sind:

$$\mu_0 = -\frac{\Delta\varepsilon}{2} + kT \ln \frac{n_0^{1/2} \hbar^{3/4}}{2^{1/2} (2\pi m_{\pm}^* kT)^{3/4}}, \quad (20,4)$$

$$n_{\pm} = \frac{2^{1/2} n_0^{1/2} (2\pi m_{\pm}^* kT)^{3/2}}{\hbar^{3/2}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}}, \quad (20,5)$$

dabei ist n_0 die Dichte der Fremdelektronen, $\Delta\varepsilon$ die energetische Lücke zwischen den Störtermen und dem Rand des Elektronen- bzw. des Löcherbandes.

Gewöhnlich sind die temperaturabhängigen Glieder in den Formeln (20,2) und (20,4) klein, und das chemische Potential liegt in der Mitte zwischen dem Valenzband und dem Leitfähigkeitsband (Halbleiter ohne Fremdschubstanz) oder in der Mitte zwischen den lokalen Termen und dem Band, in dem sich die Ladungsträger befinden (Leitfähigkeitsband im Fall der Elektronenleitung und Valenzband im Fall der Löcherleitung).

¹) Siehe auch W. SHOCKLEY, *Electrons and Holes in Semiconductors*, 1950, oder O. MADELUNG, *Erg. ex. Naturw.* **27**, 56, 1953 (Anm. d. dtsh. Red.).

c) Halbleiter vom NIEBURSchen Typ:

$$\mu_0 = -\Delta\varepsilon + kT \ln \frac{n_0 + \nu}{2(n_0 - \nu)}, \quad (20,6)$$

$$n_- = \frac{n_0 + \nu}{n_0 - \nu} \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}}, \quad (20,7)$$

Dabei ist n_0 die Anzahl der Fremdterme und ν/n_0 ihr Auffüllungsgrad.

§ 21. Thermoelektrische Erscheinungen in Halbleitern mit Atomgitter

Für Halbleiter mit Atomgitter hat die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem Gitter im wesentlichen den gleichen Charakter wie für die Metalle, denn sie beruht ebenfalls auf Stößen mit den Schallquanten des akustischen Zweiges. Ein Unterschied zu dem behandelten Fall besteht erstens in der Verschiedenheit der konkreten Mechanismen, auf denen die elektrische Leitung beruht (Elektronen-, Löcher-, Fremdleitung), zweitens in der Tatsache, daß in Halbleitern bei gewöhnlichen Temperaturen wegen der geringen Ladungsträgerkonzentration keine Entartung vorhanden ist. In diesem Paragraphen behandeln wir die Halbleiter mit gemischter Leitung. Die thermoelektrischen Erscheinungen in Elektronen- oder Löcherhalbleitern ergeben sich aus dem allgemeinen Schema als Spezialfälle. Nehmen wir den unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes als Nullpunkt für die Energieskala und bezeichnen wir das chemische Potential der Elektronen mit μ_0 , so ist das chemische Potential der Löcher $\Delta\varepsilon - \mu_0$, wobei $\Delta\varepsilon$ die Breite des verbotenen Gebietes zwischen den beiden Bändern ist. Ohne Entartung unterliegen Elektronen und Löcher der BOLTZMANN-Verteilung

$$\begin{aligned} n_f^0 &= e^{-x_f}, & n_l^0 &= e^{-x_l}, \\ \text{für Elektronen} & & \text{für Löcher} \end{aligned} \quad (21,1)$$

mit

$$x_f = \frac{\varepsilon_f - \mu_0}{kT}, \quad x_l = \frac{\varepsilon_l + \Delta\varepsilon + \mu_0}{kT}. \quad (21,2)$$

Da die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Systemen im chemischen Potential berücksichtigt ist, können wir Elektronen und Löcher als zwei unabhängige Systeme betrachten und für jedes von ihnen die verallgemeinerten Gesetze der elektrischen Leitung hinschreiben, ganz genau so, wie wir im Fall der Alkalimetalle bei hohen Temperaturen verfahren, wobei wir wieder den Begriff der freien Weglänge der Elektronen benutzen.

Eine Streuung der Elektronenwellen im Halbleiter kann nicht nur durch die Gitterschwingungen (Streuung an den akustischen oder optischen Schallquanten), sondern auch durch verschiedene Fremdatome, Störungen der Gitterperiodizität usw. hervorgerufen werden. Diese zweite Quelle für die Streuung spielt im Fall der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen keine nennenswerte Rolle, da die entsprechende freie Weglänge verglichen

mit der freien Weglänge der Elektronen bei ihrer Streuung durch die Schallquanten sehr groß ist ($l \approx 0,1$ cm), und sie macht sich deshalb in Metalllegierungen erst bei sehr tiefen Temperaturen bemerkbar, bei denen die beiden freien Weglängen vergleichbar werden. In einigen Halbleitern dagegen kann die Streuung der Elektronen an den Beimischungen als Streuzentren schon bei Zimmertemperatur eine wesentliche Rolle spielen. Dabei hat man ebenso wie im Fall der Metallegierungen bei tiefen Temperaturen zwischen ionisierten (wirksameren) und nichtionisierten Beimischungen zu unterscheiden.

Im Gegensatz zu den Metallen, bei denen die Neuverteilung des Elektronensystems im Feld der schwingenden Atome bei der Abschätzung des Störpotentials von wesentlicher Bedeutung ist, beruht für Halbleiter mit Atomgittern das Störpotential lediglich auf den Verschiebungen der Atome. Wie die Rechnung zeigt¹⁾, ist die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen umgekehrt proportional der mittleren Elektronengeschwindigkeit, so daß die freie Weglänge nicht von der Geschwindigkeit abhängt und folgende Form hat:

$$\frac{1}{l} = \frac{4}{9} \frac{k T m^{*2}}{\pi \hbar^4 c^2 n_0 M} C^2, \quad (21,3)$$

dabei ist n_0 die Anzahl der Elementarzellen in der Volumeneinheit des Kristalls, M die Masse der Atome in der Elementarzelle, C^2 das sogenannte „Wechselwirkungsintegral“ aus der Theorie der „deformierbaren“ Ionen. Es ist also $l \approx T^{-1}$. Zu bemerken ist, daß in einem Atomkristall, dessen Elementarzelle mehr als ein Atom enthält (z. B. zwei Atome im Fall des Diamants), nicht nur akustische, sondern auch optische Schwingungen möglich sind.

In Atomkristallen mit hoher DEBYETemperatur (1800° K beim Diamant) kann man die optischen Schallquanten natürlich als praktisch nicht mit den Leitungselektronen in Wechselwirkung stehend ansehen, wenigstens bis zu ziemlich hohen Temperaturen. Für das Germanium und Silicium, deren DEBYETemperaturen viel näher der Zimmertemperatur liegen, läßt sich das nicht sagen.

Hinsichtlich der Wechselwirkung der Elektronen mit den Beimischungen wurde festgestellt (27), daß l_{ib} und l_{nb} (die freie Weglänge für die Streuung an den ionisierten bzw. neutralen Beimischungen) im Gegensatz zu l (der freien Weglänge für die Wechselwirkung mit den Schallquanten) von der Energie der gestreuten Elektronen abhängen. Diese Abhängigkeit von der Energie und damit im allgemeinen auch von der Temperatur ist für l_{ib} und l_{nb} verschieden. In Metallegierungen sind l_{ib} und l_{nb} infolge der starken Entartung des Elektronengases temperaturunabhängig. Es gilt $l_{ib} \sim \varepsilon_i^2$, $l_{nb} \sim \varepsilon_i^{1/2}$. l_{ib} und l_{nb} hängen außerdem von der Konzentration der entsprechenden Beimischungen und ferner vom Fehlordnungsgrad ab. Bei

¹⁾ Vgl. z. B. SOMMERFELD-BETHE, loc. cit. p. 515 (Anm. d. dtsh. Red.).

²⁾ Für ionisierte Verunreinigungen von Halbleitern sollte wohl eher die CONWELL-WEISSKOPF-Weglänge maßgeblich sein, die sich bis auf eine logarithmische Korrektur wie $l_{ib} \propto \varepsilon^{-\frac{3}{2}}$ verhält (Anm. d. dtsh. Red.).

geringen Fremdkonzentrationen kann man die freie Weglänge der Elektronen offenbar folgendermaßen darstellen:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l_{ib}} + \frac{1}{l_{nb}}.$$

In der Folge können wir die Streuung der Elektronen an den ungeladenen Zentren gegenüber der Streuung an den geladenen Zentren vernachlässigen. Wir werden auch den besonderen Gittereinfluß nicht berücksichtigen, da er offenbar für Halbleiter keine wesentliche Rolle spielt (28). (Eine Abschätzung werden wir weiter unten durchführen.)

Der Ausdruck für den gesamten elektrischen Strom, der durch Überlagerung des Elektronen- und des Löcherstroms entsteht, hat die Form

$$e j = e^2 a \mathfrak{E} + e b \operatorname{grad} T, \quad (21,4)$$

mit

$$a = -\frac{\hbar}{3\pi^2 k T} \left[\frac{1}{m_-^*} \int L_{\uparrow} f^3 \frac{dn_{\uparrow}^0}{dx_{\uparrow}} df + \frac{1}{m_+^*} \int L_{\uparrow'} f'^3 \frac{dn_{\uparrow'}^0}{dx_{\uparrow'}} df' \right], \quad (21,5)$$

$$b = -\frac{\hbar}{3\pi^2 T} \left[\frac{1}{m_-^*} \int L_{\uparrow} x_{\uparrow} f^3 \frac{dn_{\uparrow}^0}{dx_{\uparrow}} df - \frac{1}{m_+^*} \int L_{\uparrow'} x_{\uparrow'} f'^3 \frac{dn_{\uparrow'}^0}{dx_{\uparrow'}} df' \right], \quad (21,6)$$

$$e > 0.$$

Die ersten Integrale in (21,5) und (21,6) erstrecken sich über alle Elektronen-, die zweiten über alle Löcherzustände.

Die Integration liefert

$$a = \frac{1}{3kT} [\overline{L_- v_-} n_- + \overline{L_+ v_+} n_+] = \frac{1}{e} (u_- n_- + u_+ n_+), \quad (21,7)$$

$$b = \frac{1}{3kT^2} \left\{ (\overline{\varepsilon_- L_- v_-} - \mu_0 \overline{L_- v_-}) n_- - \right. \\ \left. - [\overline{\varepsilon_+ L_+ v_+} + (\Delta \varepsilon + \mu_0) \overline{L_+ v_+}] n_+ \right\}, \quad (21,8)$$

wobei u_{\pm} die Beweglichkeit der Löcher bzw. der Elektronen ist. Die Querstriche bezeichnen die Mittelung der entsprechenden Größen über die Verteilungen (21,1).

Im Fall der Fremdhalleiter oder bei Temperaturen und Fremdkonzentrationen, bei denen man die Streuung der Elektronen an den Störstellen vernachlässigen kann, ist $L_{\pm} = l_{\pm}$, wobei l_{\pm} , wie oben bemerkt, energieunabhängig ist.

Es ist also

$$u_{\pm} = \frac{4}{3} \frac{el_{\pm}}{(2\pi m_{\pm}^* k T)^{1/2}} \sim T^{-3/2}, \quad (21,9)$$

$$b = \frac{1}{eT} \left\{ (2kT - \mu_0) u_- n_- - [2kT + (\mu_0 + \Delta \varepsilon)] u_+ n_+ \right\}. \quad (21,10)$$

Falls l_{th} mit l vergleichbar ist, ist die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit u komplizierter, und zwar

$$u = a_1 T^{-\frac{3}{2}} + a_2 T^{\frac{3}{2}}. \quad (21,10a)$$

Bei vielen Stoffen (beispielsweise Si, Ge, Mg_2Sn) beobachtet man eben diese Temperaturabhängigkeit von u [(29), (30)].

Wir können jetzt die Rolle des „besonderen Gittereinflusses“ abschätzen, indem wir die Beziehung

$$\frac{b_2}{b_1} \cong \frac{-\frac{m^* \bar{c}^2 \tau_\phi}{3 k T^2} n_- \bar{v}_-^2}{-\frac{l_-}{3 k T^2} n_- \mu_0 \bar{v}_-} = 3 \frac{k T}{|\mu_0|} \frac{\bar{c}}{\bar{v}_-} \frac{l_\phi}{l_-} \ll 1, \quad (21,10b)$$

benutzen; es ist nämlich

$$|\mu_0| \ll k T, \bar{c} \ll \bar{v}_-. \quad (21,10c)$$

Hierbei ist b_2 der τ_ϕ proportionale Koeffizient des Gliedes mit grad T (siehe (19,2)), während b_1 der Koeffizient in der Gleichung (21,4) sein soll, wo dem „besonderen Gittereinfluß“ nicht Rechnung getragen wird; ferner ist

$$l_\phi = \bar{c} \tau_\phi.$$

Wenn also eine Sorte von Ladungsträgern vorherrscht, ist der „besondere Gittereinfluß“ sehr klein.

Aus (21,4) schließt man unter Berücksichtigung von (21,7) und (21,10)

$$S_j = \frac{e}{\sigma} \left[\frac{2 k T - \mu_0}{T} u_- n_- - \frac{2 k T + \mu_0 + \Delta \varepsilon}{T} u_+ n_+ \right], \quad (21,11)$$

wobei $\sigma = e(u_- n_- + u_+ n_+)$ die elektrische Leitfähigkeit ist.

Aus (21,11) ergeben sich unmittelbar die thermoelektrischen Koeffizienten

$$\alpha = -\frac{1}{T \sigma} \left[(2 k T - \mu_0) u_- n_- - (2 k T + \mu_0 + \Delta \varepsilon) u_+ n_+ \right], \quad (21,12)$$

$$P = -\frac{1}{\sigma} \left[(2 k T - \mu_0) u_- n_- - (2 k T + \mu_0 + \Delta \varepsilon) u_+ n_+ \right], \quad (21,13)$$

$$\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}. \quad (21,14)$$

Die besonderen Eigenschaften der verschiedenen Halbleitertypen werden in den Formeln (21,12) bis (21,14) durch die Größen μ_0 und m^* berücksichtigt. So ist beispielsweise im Fall eines Eigenhalbleiters

$$n_- = \frac{2}{h^3} (2 \pi m_-^* k T)^{3/2} e^{\frac{\mu_0}{k T}},$$

$$n_+ = \frac{2}{h^3} (2 \pi m_+^* k T)^{3/2} e^{-\frac{\Delta \varepsilon + \mu_0}{k T}},$$

und die Formeln (21,12) und (21,13) nehmen folgende Form an, die zuerst von N. L. PISSARENKO (26) ermittelt wurde:

$$\alpha = \frac{k}{\sigma} \left\{ \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_+^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_+} \right] u_+ n_+ - \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_-^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_-} \right] u_- n_- \right\}, \quad (21,15)$$

$$P = \frac{kT}{\sigma} \left\{ \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_+^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_+} \right] u_+ n_+ - \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_-^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_-} \right] u_- n_- \right\}. \quad (21,16)$$

Sind nur Ladungsträger eines einzigen Vorzeichens vorhanden, so vereinfachen sich diese Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \pm \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_{\pm}^* kT)^{3/2}}{\hbar^3 n_{\pm}} \right], \\ P &= \pm \frac{kT}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_{\pm}^* kT)^{3/2}}{\hbar^3 n_{\pm}} \right], \end{aligned} \right\} \quad (21,17)$$

wobei das positive Vorzeichen für Löcher-, das negative für Elektronenhalbleiter gilt.

Für Fremdhalleiter, in denen Ladungsträger eines Vorzeichens überwiegen, gilt

$$\alpha = \pm \frac{1}{e} \left(\frac{\Delta \varepsilon}{2T} + k \ln \frac{n_{\pm}}{n_0} \right). \quad (21,18)$$

Bei Temperaturen, die weit von der Entartungstemperatur entfernt sind, ist $\Delta \varepsilon \gg kT$. In diesem Fall kann man bei der Behandlung der Fremdhalleiter die Formeln (21,12) und (21,13) unmittelbar vereinfachen. Setzt man $\mu_0 = -\frac{1}{2} \Delta \varepsilon$ und läßt die Glieder mit kT fort, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= -\frac{\Delta \varepsilon}{2T\sigma} (u_- n_- - u_+ n_+), \\ P &= -\frac{\Delta \varepsilon}{2\sigma} (u_- n_- - u_+ n_+). \end{aligned} \right\} \quad (21,19)$$

Wenn die Ladungsträger eines Vorzeichens überwiegen, gilt

$$\alpha = \pm \frac{\Delta \varepsilon}{2eT}, \quad P = \pm \frac{\Delta \varepsilon}{2e}, \quad (21,20)$$

also

$$\tau = \pm \frac{\Delta \varepsilon}{2eT}$$

(das obere Vorzeichen gilt für Löcher-, das untere für Elektronenleitung).

Aus den obigen Formeln ist ersichtlich, daß die thermoelektrischen Effekte, die auf den verschiedenen Leitungsmechanismen beruhen, verschiedene Vorzeichen haben, wodurch eine teilweise (manchmal sogar eine vollständige) Kompensation der beiden Effekte eintritt.

Aus (21,19) geht auch hervor, daß die Funktion $\alpha = \alpha \left(\frac{1}{T} \right)$ für Fremd-

halbleiter mit einem einzigen Leitungsmechanismus im wesentlichen linear sein muß. Eine solche Abhängigkeit beobachtet man experimentell in der Tat für viele halbleitende Substanzen innerhalb bestimmter Temperaturgebiete (31). Ist sowohl Löcher- als auch Elektronenhalbleitung vorhanden

so kann man keine so einfache Form der Funktion $\alpha \left(\frac{1}{T} \right)$ erwarten. Noch

komplizierter wird die Temperaturabhängigkeit von α , wenn die Streuzentren der Elektronen die Rolle der Störstellen zu spielen beginnen [siehe z. B. (32)]. Experimentell beobachtete man tatsächlich sehr verschiedene Abhängigkeiten $\alpha(T)$, und es gelang nicht immer, sie mit den Schlussfolgerungen unserer Theorie zu verknüpfen. Näheres hierzu in § 26.

§ 22. Thermoelektrische Erscheinungen in Ionenhalbleitern

In Ionenhalbleitern, deren Elementarzelle aus Ionen verschiedener Polarität und verschiedener Masse besteht, gibt es außer den akustischen Schwingungen (Proportionalität zwischen Frequenz und Quasiimpuls) auch die optischen oder Polarisations-schwingungen.

Die Elektronenstreuung an den Schallquanten erfolgt in Ionenkristallen im Unterschied zu den homöopolaren in der Hauptsache an den optischen Schallquanten, denn die Wechselwirkungsenergie mit diesen ist wegen der elektrischen Dipolmomente weitaus größer als die Wechselwirkungsenergie mit den akustischen Schwingungen, bei denen kein solches Moment angeregt werden kann.

Wie sich zeigt, streuen ebenso wie in Metallen nur die longitudinalen Schwingungen mit großer Wellenlänge die Elektronen. Bei der Berechnung des Störpotentials kann man deshalb folgendermaßen verfahren: man nimmt den Vektor der optischen Polarisation, die auf den Normalschwingungen der Ionen mit verschiedenen Vorzeichen beruht, als über den Raum „verschmiert“ an und bestimmt das Zusatzpotential, das durch die Polarisation erzeugt wird, unter der Voraussetzung eines polarisierten Kontinuums. Die Wahrscheinlichkeiten für Elektronenübergänge infolge der Wechselwirkung mit den longitudinalen optischen Schallquanten ermittelt man dann nach den üblichen Regeln mit Hilfe dieses Störpotentials. Dabei nimmt man an, daß das Spektrum der optischen Schwingungen nur eine Frequenz ω_0 enthalte, die mit der maximalen übereinstimmt. Man hat zwei Fälle zu unterscheiden.

a) $\hbar \omega_0 \gg kT$. In diesem Fall können die Elektronen Schallquanten emittieren, wenn sie vorher angeregt waren. Die Lebensdauer eines angeregten Elektronenzustandes ist dann

$$\tau \sim \frac{N_0}{N_0 + 1} = e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}} \ll 1, \quad (22,10)$$

so daß wir, wenn wir die Anregung eines Elektrons (die Absorption eines Quants $\hbar\omega_0$) und die darauf folgende Emission eines von $\hbar\omega_0$ etwas verschiedenen Schallquants als einen einzigen „Stoß“ betrachten, dasselbe Bild erhalten, das sich uns im Fall der Metalle bei hohen Temperaturen bot; man kann also die „Stöße“ zwischen Elektronen und Schallquanten als elastisch ansehen, wobei sich die Bewegungsrichtung der Elektronen stark ändert.

b) $\hbar\omega_0 \ll kT$. Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob dieser Fall durchaus nicht von dem der Metalle verschieden sei, abgesehen von dem Umstand, daß hier die optischen Schallquanten an die Stelle der akustischen treten. Dies ist aber nicht ganz der Fall. Die Rechnung¹⁾ zeigt, daß in Ionenkristallen gilt

$$\frac{1}{l_f} = \frac{\pi e^4 m_{\pm}^*}{\hbar M d^3 \omega_0} \frac{1}{\varepsilon_f} \cdot \begin{cases} 1 + 2 \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}, & \varepsilon_f \gg \hbar\omega_0, \\ \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}, & \varepsilon_f \ll \hbar\omega_0, \end{cases} \quad (22,1)$$

wobei d der Abstand zwischen den Ionen und M die reduzierte Ionenmasse sind:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M^+} + \frac{1}{M^-}.$$

Aus (22,1) geht hervor, daß bei $\varepsilon_f = kT \ll \hbar\omega_0 = k\Theta$ gilt

$$\frac{\varepsilon_f}{1 + 2 \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}} \cong \frac{k\Theta}{2}. \quad (22,16)$$

Umgekehrt ist bei $\varepsilon_f = kT \ll \hbar\omega_0 = k\Theta$

$$\frac{\varepsilon_f}{1 + 2 \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}} \cong kT e^{\frac{\Theta}{T}} \quad (22,1c)$$

Die DEBYETemperatur Θ vieler Salze liegt zwischen 300 und 800° K. Eine numerische Berechnung zeigt, daß nur bei $kT \ll \hbar\omega_0$ die freie Weglänge groß gegen die Gitterkonstante ist, während sie bei $T = \Theta$ und darüber kleiner ist als die Gitterkonstante, so daß der Begriff der freien Weglänge ebenso wie auch das ganze oben entwickelte kinetische Schema seinen physikalischen Sinn verliert.

Wir beschränken uns deshalb auf die Behandlung des Falls $kT \ll \hbar\omega_0$, was für viele Halbleiter ausreicht, da dieses Temperaturgebiet bis 500–600° K reichen kann.

Wir geben nun die endgültige Formel der freien Weglänge für die Wechselwirkung der Elektronen mit den Schallquanten bei $\hbar\omega_0 \gg kT$ an:

$$l_f = \frac{3(n^2 - \varepsilon'_0 + 1)}{n^2 - \varepsilon'_0} \left(\frac{\varepsilon_f}{\hbar\omega_0} \right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{m_{\pm}^* e^2} \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right), \quad (22,2)$$

¹⁾ Vgl. H. FRÖHLICH und N. F. MOTT, Proc. Roy. Soc. A, **171**, 496, 1939 u. (26); die exakte Leitfähigkeitstheorie für polare Halbleiter wurde entwickelt von D. J. HOWARTH und E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc. A, **219**, 53, 1953 (Anm. d. deutsch. Red.).

daraus folgt für die mittlere freie Weglänge der Gleichgewichtselektronen

$$l_{\pm} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{n^2 - \varepsilon'_0 + 1}{n^2 - \varepsilon'_0} \frac{\hbar^2}{m_{\pm}^* e^2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{1/2} \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right). \quad (22,3)$$

n ist hierbei der Brechungsindex, ε'_0 die Dielektrizitätskonstante des Gitters.

Im Anwendungsbereich dieser Formel ist $e^{\hbar\omega/kT} \gg 1$, und die Eins in (22,3) kann weggelassen werden. Dann wird

$$l_{\pm} = l_{\pm}^0 \left(\frac{\varepsilon_f}{\hbar\omega_0} \right)^{1/2} e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}, \quad (22,4)$$

mit

$$l_{\pm}^0 = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{n^2 - \varepsilon'_0 + 1}{n^2 - \varepsilon'_0} \frac{\hbar^2}{m_{\pm}^* e^2}. \quad (22,5)$$

Wir können jetzt sämtliche Rechnungen wiederholen, die wir für die Atomhalbleiter zur Bestimmung der thermoelektrischen Koeffizienten durchführten.

Wir erhalten dann schließlich

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{T\sigma} \left[\left(\frac{5}{3} kT - \mu_0 \right) u_- n_- - \left(\frac{5}{3} kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon \right) u_+ n_+ \right], \\ P &= T\alpha, \quad \tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}, \\ u_{\pm} &= \frac{e l_0 e^{\Theta/T}}{\sqrt{2 m_{\pm}^* k \Theta}}, \end{aligned} \right\} \quad (22,6)$$

wobei wie im vorigen Paragraphen die konkrete Struktur des Energiespektrums für die verschiedenen Halbleiter durch die Parameter μ_0 , m_{\pm}^* , Θ berücksichtigt wird.

In dem von S. I. PEKAR (1) entwickelten Polaronenmodell der Ionenhalbleiter gewinnt man etwas andere Ausdrücke für die mittleren freien Weglängen und die Beweglichkeiten der Ladungsträger (der Polarons) für $\hbar\omega_0 \gg kT$, und zwar

$$\frac{1}{l_{\text{pol}}} = \frac{c e^2 \sqrt{2 M^* \omega_0}}{\hbar^{3/2} \bar{v}_n} \frac{(1 + 1/7z)^2}{(1 + z)^8} \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^{-1}, \quad (22,7)$$

$$u_{\text{pol}} = u_0 e^{\frac{\Theta}{T}}, \quad (22,8)$$

dabei ist M^* die Masse des Polarons, \bar{v}_n seine mittlere Driftgeschwindigkeit und

$$z = 0,116 \frac{\mu e^4 \bar{c}^2}{\hbar^3 \omega_0}, \quad u_0 = \left(\frac{\hbar}{M^*} \right)^{1/2} \frac{1}{c e \sqrt{2 \omega_0}} \frac{(1 + z)^8}{(1 + 1/7z)^2}. \quad (22,9)$$

§ 23. Die Verteilungsfunktion in Anwesenheit schwacher Magnetfelder

Die kinetischen Gleichungen für Elektronen und Schallquanten in Anwesenheit schwacher Magnetfelder lassen sich im Fall hoher Temperaturen leicht mit Hilfe der Methode der reziproken Matrix lösen. Hierbei verstehen wir unter schwachen Magnetfeldern solche, die das ursprüngliche Energiespektrum der Elektronen nur unbedeutend verändern (33). In der Tat erhält man unter Beibehaltung der in § 18 eingeführten Bezeichnungen folgenden Ausdruck für das Glied $(\partial n_f / \partial t)_{\text{äuss}}$:

$$\left(\frac{\partial n_f}{\partial t} \right)_{\text{äuss}} = T_e n_f^0 + \frac{e}{m^* c_1} \frac{d n_f^0}{d x_f} [\mathfrak{F}] \text{grad}_f \varphi,$$

dabei ist c_1 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Nach einigen elementaren Umformungen gewinnt man hierfür folgende Darstellung:

$$\left(\frac{\partial n_f}{\partial t} \right)_{\text{äuss}} = T_e n_f^0 - \frac{e}{m^* c_1} \int \frac{d n_f^0}{d x_f} [\mathfrak{F}] \varphi_f \text{grad}_f \delta(f' - f) (d f'). \quad (23,1)$$

Das Magnetfeld \mathfrak{H} liege in Richtung der z -Achse ($H_x = H_y = 0$, $H_z = H$). Mit f , χ , ψ ; f' , χ' , ψ' ; und f'' , χ'' , ψ'' bezeichnen wir die Polar-Koordinaten der Vektoren \mathfrak{f} , \mathfrak{f}' und \mathfrak{f}'' ; mit ϑ , φ ; ϑ' , φ' ; ϑ'' , φ'' die Winkel zwischen den Richtungen folgender Paare von Vektoren: $(\mathfrak{f}, \mathfrak{f}')$, $(\mathfrak{f}, \mathfrak{f}'')$, $(\mathfrak{f}', \mathfrak{f}'')$.

Die Orthogonalitätsbedingung für die direkte und die inverse Matrix läßt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} & \int \left[L_{\mathfrak{f}, \mathfrak{f}''} (\cos \vartheta') K_{\mathfrak{f}'', \mathfrak{f}'} \frac{2}{(2\pi)^3} f''^2 \sin \vartheta'' + \right. \\ & \left. + \frac{eH}{m^* c_1} \frac{\partial K_{\mathfrak{f}'', \mathfrak{f}'}}{\partial \psi''} \frac{d n_f^0}{d x_f} \delta(f' - f) \delta(\vartheta'') \delta(\varphi'') \right] d f'' d \vartheta'' d \varphi'' = \\ & = \frac{(2\pi)^3 \delta(f' - f) \delta(\vartheta) \delta(\varphi)}{2 f^2 \sin \vartheta}. \end{aligned} \quad (23,2)$$

Entwickelt man $K_{\mathfrak{f}'', \mathfrak{f}'}$ und $L_{\mathfrak{f}, \mathfrak{f}''}$ in Reihen nach Kugelfunktionen:

$$K_{\mathfrak{f}'', \mathfrak{f}'} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{\mathfrak{f}'', \mathfrak{f}'}^{l, m} P_l^m (\cos \chi'') P_l^m (\cos \chi') e^{im(\psi'' - \psi')}, \quad (23,3)$$

$$L_{\mathfrak{f}, \mathfrak{f}''} = L_{\mathfrak{f}, \mathfrak{f}''} (\cos \vartheta') = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} B_{\mathfrak{f}, \mathfrak{f}''}^k P_k^m (\cos \chi) P_k^m (\cos \chi'') e^{im(\psi - \psi'')} \quad (23,4)$$

und setzt die Entwicklungen in (23,2) ein, so findet man nach einigen elementaren, aber umständlichen Umformungen

$$\begin{aligned} K_{\mathfrak{f}, \mathfrak{f}'} &= \frac{1}{2\pi} \frac{(2\pi)^3 \delta(f' - f)}{2 f^2} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \frac{2l+1}{2} \frac{P_l (\cos \chi) P_l (\cos \chi')}{B_f^l} + \right. \\ &+ 2 \sum_{m=1}^l \frac{P_l^m (\cos \chi) P_l^m (\cos \chi')}{(B_f^l)^2 + m^2 \left(\frac{eH}{m^* c_1} \frac{d n_f^0}{d x_f} \right)^2} \left[B_f^l \cos m(\psi - \psi') - \right. \\ &\left. \left. - \frac{eH}{m^* c_1} \frac{d n_f^0}{d x_f} \sin m(\psi - \psi') \right] \right\}. \end{aligned} \quad (23,5)$$

Aus (23,5) geht hervor, daß $K_{f,f'}$ nur dann symmetrisch hinsichtlich der Vertauschung von f und f' ist, wenn gleichzeitig das Vorzeichen von \mathfrak{H} wechselt:

$$K_{f,f'}(\mathfrak{H}) = K_{f,f'}(-\mathfrak{H}), \quad (23,6)$$

so daß die aus (17,5) folgende Beziehung (17,6) in unserem Fall folgende Form annimmt (34):

$$\left. \begin{aligned} a^{ii}(\mathfrak{H}) &= a^{ii}(-\mathfrak{H}), \\ T b^{ii}(\mathfrak{H}) &= c^{ii}(-\mathfrak{H}), \\ d^{ii}(\mathfrak{H}) &= d^{ii}(-\mathfrak{H}). \end{aligned} \right\} \quad (23,7)$$

Die Gleichungen (23,7) enthalten das Symmetrieprinzip der kinetischen Koeffizienten bei Anwesenheit eines Magnetfeldes.

In Gleichung (23,5) kann man sich (in Analogie zu § 18) auf das erste Glied der Entwicklung nach l beschränken.

Man erhält dann

$$\begin{aligned} K_{f,f'} = & -\frac{3}{4\pi} \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f' - f)}{f'^2} \left(\frac{dn_f^0}{dx_f} \right)^{-1} \frac{l_f}{v_f} \left\{ \cos \chi \cos \chi' + \right. \\ & + \frac{\cos \psi - a_f \sin \psi}{1 + a_f^2} \sin \chi \sin \chi' \cos \psi' + \\ & \left. + \frac{\sin \psi + a_f \cos \psi}{1 + a_f^2} \sin \chi \sin \chi' \sin \psi' \right\}. \end{aligned} \quad (23,8)$$

mit

$$a_f = \frac{eH}{m^* c_l v_f}$$

und

$$\begin{aligned} q_f = & \left\{ \frac{l_f}{kT} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \frac{\cos \psi - a_f \sin \psi}{1 + a_f^2} + \frac{\partial \mu}{\partial y} \frac{\sin \psi + a_f \cos \psi}{1 + a_f^2} \right] + \right. \\ & + \left(x_f \frac{l_f}{T} + \frac{m^* \bar{c}^2}{kT^2} v_f \tau_\phi \right) \left[\frac{\partial T}{\partial x} \frac{\cos \psi - a_f \sin \psi}{1 + a_f^2} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\sin \psi + a_f \cos \psi}{1 + a_f^2} \right] \right\} \sin \chi. \end{aligned} \quad (23,9)$$

Mit Hilfe von (23,9) ist es ein leichtes, die Koeffizienten des Systems (17,4) zu berechnen:

$$\left. \begin{aligned} a_{xx} = a_{yy} = a &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \int \frac{l_f v_f}{1 + a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} (df), \\ a_{xy} = -a_{yx} &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} l_f v_f \frac{dn_f^0}{dx_f} (df), \\ b_{xx} = b_{yy} = b &= \frac{c}{T} = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \left\{ k \int \frac{l_f v_f x_f}{1 + a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) + \right. \\ & \left. + \frac{m^* \bar{c}^2}{T} \tau_\phi \int \frac{v_f^2}{1 + a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (23,10)$$

$$\left. \begin{aligned}
 b_{xy} &= -b_{yx} = \frac{c_{xy}}{T} = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \left\{ k \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f v_f x_f \times \right. \\
 &\quad \times \int \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) + \frac{m^* \bar{c}^2}{T} \tau_\phi \int \frac{a_f}{1+a_f^2} v_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) \left. \right\}, \\
 d_{xx} &= d_{yy} = d = \frac{4\pi k}{3} \left\{ \int \frac{l_f v_f x_f^2}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) + \frac{2m^* \bar{c}^2}{kT} \tau_\phi \times \right. \\
 &\quad \times \int \frac{v_f^2 x_f}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) - \bar{c}^2 \tau_\phi \left. \right\}, \\
 d_{xy} &= -d_{yx} = \frac{4\pi k}{3} \left\{ \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f v_f x_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) + \right. \\
 &\quad + \frac{2m^* \bar{c}^2}{kT} \tau_\phi \int \frac{a_f x_f}{1+a_f^2} v_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f} (df) \left. \right\}; \quad (df) = \frac{2}{(2\pi)^3} f^2 df.
 \end{aligned} \right\} \quad (23,10)$$

In Anwesenheit eines Magnetfeldes haben also diese Koeffizienten die für gyrotrope Medien charakteristische Form, wobei die symmetrischen Anteile, wie man sich leicht überzeugt, gerade, die antisymmetrischen ungerade Funktionen des Feldes sind. Der in (23,10) auftauchende Ausdruck $\kappa_\phi = \frac{4\pi k}{3} \bar{c}^2 \tau_\phi$ stellt den Beitrag des Gitters zur Wärmeleitung dar (siehe

unten Formel (23,14)). Ist die elektronische Wärmeleitung klein (hochohmige Halbleiter), so ist der Wärmeleitungskoeffizient κ praktisch identisch mit κ_ϕ . In Metallen spielen umgekehrt die Leitungselektronen die Hauptrolle bei der Wärmeleitung ($\kappa_\phi \ll \kappa_{el}$, wobei κ_{el} der elektronische Wärmeleitungskoeffizient ist).

Für die Untersuchung der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen ist es, wie wir sahen, zweckmäßig, das System (17,4) in der Form (13,5) darzustellen. Einfache Rechnungen zeigen, daß zwischen den Koeffizienten der Gleichungssysteme (13,5) und (17,4) folgende Beziehungen bestehen:

$$\varrho = -\frac{a}{e^2(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad \varrho_{[xy]} = \frac{a_{xy}}{e^2(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad (23,11)$$

$$a = \frac{ab + a_{xy}b_{xy}}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad a_{[xy]} = \frac{ab_{xy} - a_{xy}b}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad (23,12)$$

$$P = \frac{ac + a_{xy}c_{xy}}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad P_{[xy]} = \frac{ac_{xy} - a_{xy}c}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad (23,13)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \kappa &= \frac{c(ab + a_{xy}b_{xy}) - c_{xy}(ab_{xy} - ab_{xy})}{a^2 + a_{xy}^2} - d \\
 \kappa_{[xy]} &= \frac{c(ab_{xy} - a_{xy}b) + c_{xy}(ab + a_{xy}b_{xy})}{a^2 + a_{xy}^2} - d_{xy}, \\
 e &< 0.
 \end{aligned} \right\} \quad (23,14)$$

Aus den Formeln (23,11) bis (23,14) geht hervor, daß auch für die Koeffizienten ϱ_{ik} , α_{ik} , P_{ik} und κ_{ik} der oben erwähnte Umstand zutrifft: die Diagonalelemente dieser tensoriellen Koeffizienten sind gerade, die nichtdiagonalen Elemente ungerade Funktionen des Feldes \mathfrak{H} .

Gleichzeitig mit der Reduktion des Gleichungssystems (17,4) auf die Form (13,5) und dem Beweis der mikroskopischen Reversibilitätsbeziehungen (23,7) auf Grund der kinetischen Theorie kann man im Fall des Magnetfeldes ohne weitere Annahmen auch die Beziehungen (13,30) bis (13,34) und (13,39) bis (13,41) zwischen den Koeffizienten, die die verschiedenen longitudinalen und transversalen isothermen und adiabatischen Effekte kennzeichnen, als bewiesen ansehen, denn diese Beziehungen folgen, wie wir in § 13 sahen, eben aus den erwähnten Eigenschaften der verallgemeinerten Gesetze für die elektrische und die Wärmeleitung.

§ 24. Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen in einwertigen Metallen bei hohen Temperaturen

Mit Hilfe der Definitionen (13,16) bis (13,29) kann man unter Benutzung der Formeln (23,11) bis (23,14) und (23,10) leicht die thermomagnetischen und galvanomagnetischen Koeffizienten berechnen. In diesem Paragraphen tun wir dies für einwertige Metalle.

Die entsprechenden Rechnungen für den Fall der thermoelektrischen Erscheinungen in einwertigen Metallen wurden bereits ausgeführt, wir gehen deshalb nicht näher darauf ein, sondern schreiben gleich die durch Integration herauskommenden Werte für die Koeffizienten hin:

$$a = -\frac{1}{3\pi^2 \hbar} \frac{l_0 f_0^2}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{k^2 T^2}{18 \hbar} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f f^2}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0}, \quad (24,1)$$

$$a_{xy} = -\frac{eH}{3\pi^2 \hbar^2 c_1} \frac{l_0^3 f_0}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{k^2 T^2 eH}{18 \hbar^2 c_1} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f^3 f}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0}, \quad (24,2)$$

$$b = \frac{c}{T} = -\frac{k^2 T}{9 \hbar} \left(\frac{d}{d\varepsilon_f} \frac{l_f f^2}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0} - \frac{\bar{c}^2 \tau_\phi}{3\pi^2 T} \frac{f_0^3}{1 + a_{f_0}^2}, \quad (24,3)$$

$$b_{xy} = \frac{c_{xy}}{T} = -\left(\frac{k^2 T eH}{9 \hbar^2 c_1} \frac{d}{d\varepsilon_f} \frac{l_f^3 f}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0} - \frac{\bar{c}^2 \tau_\phi eH}{3\pi^2 \hbar c_1 T} \frac{l_0 f_0^2}{1 + a_{f_0}^2}, \quad (24,4)$$

$$d = -\frac{k^2 T}{9 \hbar} \frac{l_0 f_0^2}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{2k^2 T \bar{c}^2 \tau_\phi}{9} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{f^3}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0} - \frac{4\pi k}{3} \bar{c} \tau_\phi, \quad (24,5)$$

$$d_{xy} = -\frac{k^2 T eH}{9 \hbar^2 c_1} \frac{l_0^3 f_0}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{2k T \bar{c}^2 \tau_\phi eH}{9 \hbar c_1} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f f^2}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0}. \quad (24,6)$$

Jetzt betrachten wir einige spezielle galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte.

a) HALLEffekt. Nach (13,6) und (23,11) ist

$$R_{1s}^1 = -\frac{1}{e^2 H} \frac{a_{xy}}{a^2 + a_{xy}^2}. \quad (24,7)$$

Beim HALL-Effekt kann man sich auf die erste Näherung beschränken (also das Elektronensystem als vollständig entartet betrachten), denn es handelt sich ja um einen Effekt erster Ordnung.

Es ist dann

$$R_{is}^{\perp} = \frac{1}{n_- e c}, \quad e < 0, \quad (24,8)$$

wobei n_- die Elektronendichte ist: $f_0 = (3\pi^2 n_-)^{\frac{1}{3}}$.

Das negative Vorzeichen von R_{is}^{\perp} beruht auf dem elektronischen Mechanismus des Stromtransports (das Vorzeichen hängt von der Polarität der Ladungsträger ab).

Aus (24,8) folgt auch, daß das Produkt $R_{is}^{\perp} \sigma_{is}^{\parallel}$ (die Beweglichkeit) nur sehr schwach von der Temperatur abhängt.

Qualitativ stehen die Schlußfolgerungen aus der Theorie im Fall der einwertigen Metalle (zumindest für die Edelmetalle Au, Ag, Cu) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, d. h. sie ergeben die richtige Größenordnung und das richtige Vorzeichen.

Zu bemerken ist auch, daß in Metallen R_{is}^{\perp} nur wenig verschieden von R_{ad}^{\perp} ist [siehe Formel (13,20)], daß $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_g$ sehr groß ist (wegen der guten Wärmeleitung durch die Elektronen: $\kappa_{el} \gg \kappa_g$), und daß α im allgemeinen klein ist.

b) Widerstandsänderungen im Magnetfeld. Dieser Effekt wird gewöhnlich nicht durch einen Koeffizienten $\varrho(\xi)$, sondern durch die Größe

$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = [\varrho(\xi) - \varrho(0)] / \varrho(0)$ beschrieben, die die relative Widerstandsänderung des Metalls beim Anlegen eines Magnetfeldes kennzeichnet.

In diesem Fall handelt es sich um einen Effekt zweiter Ordnung.

Führen wir die notwendigen Rechnungen durch, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} &= \frac{-\frac{1+a_{f_0}^2}{2a_0} \frac{k^2 T^2}{9\hbar} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_{\bar{f}}^2} \frac{l_{\bar{f}} f^2}{1+a_{\bar{f}}^2} \right)_{f=f_0}}{1 - \frac{1+a_{f_0}^2}{2a_0} \frac{k^2 T^2}{9\hbar} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_{\bar{f}}^2} \frac{l_{\bar{f}} f^2}{1+a_{\bar{f}}^2} \right)_{f=f_0}} \cong \\ &\cong \frac{1+a_{f_0}^2}{2a_0} \frac{k^2 T^2}{9\hbar} \left[\frac{d^2}{d\varepsilon_{\bar{f}}^2} \frac{l_{\bar{f}} f^2}{1+a_{\bar{f}}^2} \right]_{f=f_0}, \quad a_0 = -\frac{l_0 f_0^2}{3\pi^2 \hbar}. \end{aligned} \quad (24,8a)$$

Bei der Differentiation des Ausdrucks in eckigen Klammern kann man $l_{\bar{f}}$ als unabhängig von \bar{f} und gleich l_0 ansehen. Unter Berücksichtigung der Glieder, die ξ in höchstens zweiter Ordnung enthalten, bekommt man dann

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{B H^2}{1 + C H^2}, \quad (24,9)$$

mit

$$B = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{e k T l_0 m_-^*}{\hbar^3 f_0^3} \right)^2, \quad C = \frac{a_{f_0}^2}{H^2} = (R_{is}^{\perp} \sigma_{is}^{\parallel})^2. \quad (24,10)$$

Die Funktion (24,9) beschreibt die Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld qualitativ gut; zwischen dem theoretisch berechneten Wert für B und seinem aus den experimentellen Kurven gefundenen Wert besteht jedoch eine Diskrepanz um den Faktor 10^4 . Der Grund hierfür ist darin

zu suchen, daß die Formel (24,9) bei einem aus (24,10) entnommenen B nicht den wichtigsten, sondern einen zweitrangigen Mechanismus des Anwachsens des Widerstandes im Magnetfeld berücksichtigt, und zwar das Vorhandensein des FERMI-,schwanzes“. In der Tat dürfte wegen der vorausgesetzten Kugelsymmetrie der Verteilungsfunktionen der Elektronen im f -Raum bei völliger Entartung des Elektronengases im Magnetfeld überhaupt keine Widerstandsänderung eintreten. Wenn man also nicht auf die Kugelsymmetrie der Verteilungsfunktionen verzichten will, so besteht der einzige Mechanismus, der zu einer Widerstandsänderung im Magnetfeld führt, in der Schwankung der Elektronenenergie im FERMI-,schwanz“. Dieser wegen der hohen Entartung des Elektronengases verschwindend kleine Effekt wird in den Formeln (24,9) und (24,10) berücksichtigt. Die richtige Größenordnung für B , die mit den Versuchsdaten übereinstimmt, erhält man nur durch Berücksichtigung der Anisotropie der Verteilung, die in jedem (auch in einem kubischen) Kristall bestehen muß. In der Tat gestattet erst sie dem Magnetfeld eine bedeutendere Umordnung der Zustände.

Interessant ist die Feststellung, daß die Anisotropie der Verteilung über die Zustände auf die Größe des HALLEffekts fast keinen Einfluß hat.

c) Änderung der Thermospannung im Magnetfeld. Analog dem Widerstand ändert sich die (longitudinale) Thermospannung im Magnetfeld ebenfalls und erzeugt so den longitudinalen ETTINGHAUSEN-NERNST-Effekt. Als den Koeffizienten, der diesen Effekt kennzeichnet, kann man hier nicht $Q''_{is} = \alpha$, sondern $\Delta\alpha/\alpha_0 = [\alpha(\xi) - \alpha(0)]/\alpha(0)$ betrachten. Ganz entsprechend der Widerstandsänderung im Magnetfeld handelt es sich auch hier um einen Effekt zweiter Ordnung. Einfache Rechnungen zeigen, daß

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} = \frac{CH^2}{1 + CH^2}, \quad (24,11)$$

C hat dieselbe Bedeutung wie in (24,10). Die Thermospannung selbst (oder der Koeffizient des longitudinalen ETTINGHAUSEN-NERNST-Effekt) hat hierbei die Form

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 + \frac{CH^2}{1 + CH^2} \right), \quad (24,12)$$

wobei $\alpha_0 = (b/ea)_{H=0}$ die Thermospannung ohne Magnetfeld ist.

d) Transversaler ETTINGHAUSEN-NERNST-Effekt. In diesem Fall erhalten wir

$$Q_{is}^{\perp} \cong \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T l_0 m^*}{\hbar^2 f_0^3 C_1} (1 - CH^2). \quad (24,13)$$

Wir begnügen uns hier mit diesen vier isothermen Effekten. Die Berechnung der übrigen kann ganz ähnlich erfolgen.

§ 25. Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen in Halbleitern

Die Besonderheiten, in denen sich die Transporterscheinungen in Halbleitern vom Fall der Metalle unterscheiden, wurden in §§ 20—22 bei der Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften der Halbleiter ge-

klärt. Unter Benutzung der dort eingeführten Bezeichnungen kann man die verallgemeinerten Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung auf folgende Gestalt bringen:

$$\left. \begin{aligned} e j_x &= -e^2 a E_x - e^2 a_{xy} E_y + e b \frac{\partial T}{\partial x} + e b_{xy} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ e j_y &= e^2 a_{xy} E_x - e^2 a E_y - e b_{xy} \frac{\partial T}{\partial x} + e b \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_x &= -e c E_x - e c_{xy} E_y + d \frac{\partial T}{\partial x} + d_{xy} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_y &= e c_{xy} E_x - e c E_y - d_{xy} \frac{\partial T}{\partial x} + d \frac{\partial T}{\partial y}, e > 0, \end{aligned} \right\} \quad (25,1)$$

dabei ist:

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{\hbar}{3 k T} 4 \pi \frac{2}{(2 \pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{l_f f'^3}{1 + a_f^2} \frac{d n_f^0}{d x_f} d f' + \frac{1}{m_-^*} \int \frac{l_f f^3}{1 + a_f^2} \frac{d n_f^0}{d x_f} d f \right), \\ a_{xy} &= \frac{\hbar}{3 k T} 4 \pi \frac{2}{(2 \pi)^3} \times \\ &\times \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{a_{f'}}{1 + a_f^2} l_f f'^3 \frac{d n_f^0}{d x_f} d f' - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} l_f f^3 \frac{d n_f^0}{d x_f} d f \right), \\ b &= \frac{c}{T} = \frac{\hbar}{3 T} 4 \pi \frac{2}{(2 \pi)^3} \times \\ &\times \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{l_f f'^3 x_f}{1 + a_f^2} \frac{d n_f^0}{d x_f} d f' - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{l_f f^3 x_f}{1 + a_f^2} \frac{d n_f^0}{d x_f} d f \right), \\ b_{xy} &= \frac{c_{xy}}{T} = \frac{\hbar}{3 T} 4 \pi \frac{2}{(2 \pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{a_{f'}}{1 + a_f^2} l_f f'^3 x_f \frac{d n_f^0}{d x_f} d f' + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{m_-^*} \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} l_f f^3 x_f \frac{d n_f^0}{d x_f} d f \right), \\ d &= \frac{\hbar k}{3} 4 \pi \frac{2}{(2 \pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{l_f f'^3 x_f^2}{1 + a_f^2} \frac{d n_f^0}{d x_f} d f' - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{l_f f^3 x_f^2}{1 + a_f^2} \frac{d n_f^0}{d x_f} d f \right) - \frac{4 \pi}{3} k c^2 \tau_\phi, \\ d_{xy} &= \frac{\hbar k}{3} 4 \pi \frac{2}{(2 \pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{a_{f'}}{1 + a_f^2} l_f f'^3 x_f \frac{d n_f^0}{d x_f} d f' - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} l_f f^3 x_f \frac{d n_f^0}{d x_f} d f \right). \end{aligned} \right\} \quad (25,2)$$

Bringt man hierbei (25,1) auf die Form (13,5), so erhält man wieder die Formeln (23,11) bis (23,14), wobei jedoch e den absoluten Wert der Elektronenladung bedeutet.

$(1 + a_1^2)^{-1}$, das unter dem Integral in den Ausdruck für die Koeffizienten (25,2) eingeht, kann man in eine Reihe nach Potenzen von H entwickeln und sich auf die Glieder höchstens zweiter Ordnung in H beschränken. Die Integration über f liefert im Fall des Atomgitters

$$\begin{aligned}
 a &= -\frac{1}{e} (u_+ n_+ + u_- n_-) + \frac{9\pi}{16 c_1^2 e} (u_+^3 n_+ + u_-^3 n_-) H^2, \\
 a_{xy} &= -\frac{3\pi}{8 c_1 e} (u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-) H, \\
 b &= \frac{c}{T} = -\frac{1}{eT} [(2kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+ n_+ - \\
 &\quad - (2kT - \mu_0) u_- n_-] + \frac{9\pi}{16 c_1^2 e T} [(kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+^3 n_+ - \\
 &\quad - (kT - \mu_0) u_-^3 n_-] H^2, \\
 b_{xy} &= \frac{c_{xy}}{T} = -\frac{3\pi}{16 c_1 e T} \{ [3kT + 2(\mu_0 + \Delta\varepsilon)] u_+^2 n_+ + \\
 &\quad + (3kT - 2\mu_0) u_-^2 n_- \} H, \\
 d &= -\frac{2k}{e} \{ [3kT + 2(\mu_0 + \Delta\varepsilon)] u_+ n_+ + (3kT - \\
 &\quad - 2\mu_0) u_- n_- \} - \frac{1}{eT} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^3 u_+ n_+ + \mu_0^2 u_- n_-] + \\
 &\quad + \frac{9k\pi}{8 e c_1^2} [(kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+^3 n_+ + (kT - \mu_0) u_-^3 n_-] H_+^2 + \\
 &\quad + \frac{9\pi}{16 c_1^2 e T} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+^3 n_+ + \mu_0^2 u_-^3 n_-] H^2 - \frac{4\pi k}{3} \bar{c}^2 \tau_\phi, \\
 d_{xy} &= -\frac{9\pi k}{8 c_1 e} \{ [5kT + 4(\mu_0 + \Delta\varepsilon)] u_+ n_+ - (5kT - \\
 &\quad - 4\mu_0) u_- n_- \} H - \frac{3\pi}{8 c_1 e T} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+^2 n_+ - \mu_0^2 u_-^2 n_-] H, \\
 u_\pm &= \frac{4el_\pm}{3(2\pi m_\pm^* kT)^{1/2}}
 \end{aligned} \tag{25,3}$$

und für Ionenhalbleiter

$$\begin{aligned}
 a &= -\frac{1}{e} (u_+ n_+ + u_- n_-) + \frac{1}{e c_1^2} (u_+^3 n_+ + u_-^3 n_-) H^2, \\
 a_{xy} &= -\frac{1}{e c_1} (u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-) H,
 \end{aligned} \tag{25,4}$$

$$\begin{aligned}
 b &= \frac{c}{T} = -\frac{k}{e} \left[\left(\frac{5}{2} kT + \mu_0 + \Delta \varepsilon \right) u_+ n_+ - \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{5}{2} kT - \mu_0 \right) u_- n_- \right] + \frac{k}{c_1^2 e} \left[\left(\frac{5}{2} kT + \mu_0 + \Delta \varepsilon \right) u_+^3 n_+ - \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{5}{2} kT - \mu_0 \right) u_-^3 n_- \right] H^2, \\
 b_{xy} &= \frac{c_{xy}}{T} = -\frac{k}{c_1 e} \left[\left(\frac{5}{2} kT + \mu_0 + \Delta \varepsilon \right) u_+^2 n_+ + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{5}{2} kT - \mu_0 \right) u_-^2 n_- \right] H, \\
 d &= -\frac{5k}{e} \left[\left(\frac{7}{4} kT + \mu_0 + \Delta \varepsilon \right) u_+ n_+ + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{7}{4} kT - \mu_0 \right) u_- n_- \right] - \frac{1}{eT} [(\mu_0 + \Delta \varepsilon)^2 u_+ n_+ + \\
 &\quad + \mu_0^2 u_- n_-] + \frac{5k}{e c_1^2} \left[\left(\frac{7}{4} kT + \mu_0 + \Delta \varepsilon \right) u_+^3 n_+ + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{7}{4} kT - \mu_0 \right) u_-^3 n_- \right] H^2 + \frac{1}{e c_1^2 T} [(\mu_0 + \Delta \varepsilon)^2 u_+^3 n_+ + \\
 &\quad + \mu_0^2 u_-^3 n_-] H^2 - \frac{4\pi}{3} k \bar{c}^2 \tau \Phi, \\
 d_{xy} &= -\frac{5k}{e c_1} \left[\left(\frac{7}{4} kT + \mu_0 + \Delta \varepsilon \right) u_+^2 n_+ - \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{7}{4} kT - \mu_0 \right) u_-^2 n_- \right] H - \\
 &\quad - \frac{1}{e c_1 T} [(\mu_0 + \Delta \varepsilon)^2 u_+^2 n_+ - \mu_0^2 u_-^2 n_-] H, \\
 u_{\pm} &= \frac{e l_0^{\pm}}{(2 m_{\pm}^* k \Theta)^{1/2}} e^{\frac{\Theta}{T}}.
 \end{aligned} \tag{25,4}$$

Die verschiedenen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Koeffizienten werden ganz analog den Metallen berechnet. So erhalten wir beispielsweise für den HALL-Effekt:

$$R_{18}^1 = -\frac{1}{e^2 H} \frac{a_{xy}}{a^2 + a_{xy}^2} \cong \frac{1}{e^2 H} \frac{a_{xy}}{a} \cong \frac{3\pi}{8 c_1 e} \frac{u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} \tag{25,5}$$

für Atomhalbleiter und

$$R_{18}^{\pm} \cong \frac{1}{c_1 e} \frac{u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} \tag{25,6}$$

für Ionenhalbleiter.

Sind nur Ladungsträger eines Vorzeichens vorhanden, so nehmen diese Formeln folgende Form an:

$$\left. \begin{aligned} R_{is}^{\perp} &\cong \pm \frac{3\pi}{8c_1 e n_{\pm}} \text{ (Atomhalbleiter),} \\ R_{is}^{\perp} &\cong \pm \frac{1}{c_1 e n_{\pm}} \text{ (Ionenhalbleiter).} \end{aligned} \right\} \quad (25,7)$$

Für die Halbleiter kann man nicht immer $R_{ad}^{\perp} \approx R_{is}^{\perp}$ annehmen, da der Unterschied zwischen beiden sich vergrößert.

In der Tat entnimmt man der Formel

$$R_{ad}^{\perp} - R_{is}^{\perp} = -\frac{1}{H} \frac{\alpha}{\kappa} P_{[xy]} = -\frac{T}{H} \frac{\alpha \alpha_{[xy]}}{\kappa_{el} + \kappa_{\phi}}$$

daß bei einem hochohmigen Halbleiter, für den die Wärmeleitfähigkeit praktisch nur in der geringen Wärmeleitfähigkeit des Gitters besteht ($\kappa_{\phi} \approx 10^{-2} - 10^{-3} \text{ erg/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}$) und für den die Thermospannung bedeutend ist ($\alpha \approx 5 - 10 \cdot 10^{-4} \text{ Volt/Grad}$), die zusätzliche Spannung, die auf dem ETTINGHAUSENEffekt beruht, manchmal (wenn das Vorzeichen dieser Spannung von dem der HALLspannung verschieden ist) nicht nur das eigentliche Bild der HALLspannung verwischen, sondern diese auch völlig kompensieren kann und zu einem anomalen Vorzeichen für R_{ad}^{\perp} führt. Dies tritt z. B. offenbar im Tellur ein (35), bei dem zwischen 40° C und 230° C die Größe R_{is}^{\perp} zweimal ihr Zeichen wechselt: sie ist erst positiv, dann negativ und schließlich wieder positiv. Man konnte feststellen, daß bei Berücksichtigung der Größe, des Vorzeichens und der Temperaturabhängigkeit der ETTINGHAUSENspannung kein Zeichenwechsel von R_{is}^{\perp} eintritt (36).

Für die Widerstandsänderung im transversalen Magnetfeld erhalten wir bei Atomgittern

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{9\pi}{16c_1^2} \left[\frac{u_+^2 n_+ + u_-^2 n_-}{u_+ n_+ + u_- n_-} - \frac{\pi (u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-)^2}{4 (u_+ n_+ + u_- n_-)^2} \right] H^2, \quad (25,8)$$

und für Ionengitter

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{1}{c_1^2} n_+ u_+ n_- u_- \frac{(u_+ + u_-)^2}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} H^2. \quad (25,9)$$

Aus (25,9) folgt, daß für Ladungsträger einheitlichen Vorzeichens gar keine Widerstandsänderung der Ionenhalbleiter im Magnetfeld eintreten soll. Dies steht allgemein im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen und deutet darauf hin, daß bei Ionenhalbleitern die Näherungen unserer Theorie völlig inadäquat dem wirklichen Sachverhalt werden können. Analog ist der gewonnene Wert für die Änderung der Thermospannung im Magnetfeld zu groß. Wir geben die vereinfachten Formeln an, die sich

für Ladungsträger einheitlichen Vorzeichens ergeben. Es ist dann bei Atomgittern

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{9\pi^2}{64c_1^2} \cdot \begin{cases} u_+^2 \cdot \frac{kT + \frac{3}{2}(\mu_0 + \Delta\epsilon)}{kT + \mu_0 + \Delta\epsilon} H^2 \text{ für Löcher,} \\ u_-^2 \cdot \frac{kT - \frac{3}{2}\mu_0}{kT - \mu_0} H^2 \text{ für Elektronen} \end{cases} \quad (25,10)$$

und bei Ionengittern

$$\frac{\Delta a}{a_0} = -\frac{u_{\pm}^2}{c_1^2} H^2 \text{ für Ladungsträger beider Vorzeichen.} \quad (25,11)$$

Der ETtinghausen-NERNST-Koeffizient hat folgende Form:

$$Q_{is}^{\pm} = -\frac{3\pi}{8c_1e} \left[\frac{k}{2} \frac{u_+^3 n_+^2 + u_-^3 n_-^2}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} - \frac{7/2 kT + \Delta\epsilon}{T} \frac{u_+ n_+ u_- n_- (u_+ + u_-)}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} \right] \quad (25,12)$$

bei Atomgittern und

$$Q_{is}^{\pm} = \frac{1}{c_1e} \frac{u_+ n_+ u_- n_- (u_+ + u_-)}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} \frac{5kT + \Delta\epsilon}{T} \quad (25,13)$$

bei Ionengittern.

Ebenso wie die Widerstandsänderung soll dieser Effekt in Ionenhalbleitern mit einheitlichem Vorzeichen der Ladungsträger verschwinden.

§ 26. Vergleich der Theorie mit dem Experiment

Als Grundlage für die Theorie der elektrischen Erscheinungen in Halbleitern (und in festen Körpern überhaupt) dient die unbezweifelbare Tatsache der Quantelung der Zustände des Elektronensystems; hinzu kommt das Vorhandensein erlaubter und verbotener Energien jedes einzelnen Elektrons (Einelektronen-Bändermodell) oder des ganzen Elektronensystems (Mehrelektronen- oder Polaronenmodell).

Obwohl der Bändercharakter des Energiespektrums der festen (und offenbar auch der flüssigen) Körper zweifellos einer der Hauptfaktoren ist, welche die elektrischen und sonstigen Eigenschaften bestimmen, hat man, da die dargelegte Theorie sich auf die stark vereinfachte Einelektronenvariante der Bändertheorie stützt, zu prüfen, welche Tatsachen diese Theorie richtig wiedergibt.

Die elektrischen und sonstigen Eigenschaften der Halbleiter hängen wesentlich von Menge und Art der in ihnen enthaltenen Fremdsubstanzen ab [Beispiel Se (37)], ferner von ihrer Vorgeschichte (Herstellungsverfahren,

thermische Vorbehandlung) von Natur und Druck der äußeren Atmosphäre und einer Reihe anderer Faktoren [siehe z. B. (38), (39), (41)].

Daher müssen wir, bevor wir zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment schreiten, zunächst feststellen, für welche Objekte überhaupt von einem qualitativen oder quantitativen Vergleich die Rede sein kann, d. h. bei welchen Objekten die Voraussetzungen und Ausgangsannahmen, auf die sich die Theorie stützt, erfüllt sind.

Zunächst stellen wir fest, daß die Theorie stillschweigend vollständige Homogenität der untersuchten Substanz voraussetzt. Diese Bedingung ist aber beispielsweise für komplizierte Halbleitersubstanzen vom Typ der Metalloxyde (40) oder der intermetallischen Verbindungen vom Typ Mg_3Sb_2 (38) nicht immer erfüllt, falls polykristalline Struktur vorliegt, denn die Zwischenräume zwischen den Kristalliten sind sehr oft mit überschüssigem Metall angefüllt, wodurch Größe und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit oder der Thermospannung wesentlich beeinflusst werden. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann man für reine einkristallische Halbleiterproben erwarten. Leider bezieht sich die übergroße Mehrzahl der experimentellen Daten über die energetischen Eigenschaften der Halbleiter nicht auf solche.

Man verwendet gewöhnlich

1. massive polykristalline Proben,
2. Proben aus gepreßtem (bei verschiedenen Drucken) Pulver der gegebenen Verbindung,
3. schichtförmige Proben verschiedener Dicke.

Die massiven polykristallinen Proben haben den Fehler, daß sie oft inhomogen sind und daß ihre elektrischen Eigenschaften in Wirklichkeit nur einen statistischen Effekt darstellen. Proben aus gepreßten Pulvern sind in dieser Hinsicht noch ungünstiger. Die Halbleiter in Form homogener Schichten bilden sehr wertvolle Versuchsobjekte. Auch sie haben jedoch eine Reihe wesentlicher Nachteile: schichtförmige Proben unterliegen in bedeutend höherem Maße als massive Proben der Einwirkung äußerer Faktoren (Druck der umgebenden Atmosphäre, Oxydation, Okklusion, Absorption und Adsorption von Gasen, Einfluß der Reinheit der Oberfläche, der Unterlage und ihrer Kristallstruktur usw.). Die schichtförmigen Proben sind sehr empfindlich gegen den Zustand ihrer Oberfläche, denn bei ihnen spielen die Oberflächenterme die Hauptrolle. Ohne Zweifel muß auch eine geringe Dicke der Proben von Einfluß sein, die offenbar zu einer Umgruppierung des Energiespektrums führt.

Es bestehen Anzeichen dafür, daß selbst Metalle in Form dünner Schichten bestimmte charakteristische Halbleitereigenschaften annehmen können. Eine Reihe von Halbleitern, die massiv nicht im amorphen Zustand existieren, kann man amorph machen, wenn man sie in Form äußerst dünner Schichten herstellt. All diese Tatsachen deuten darauf hin, daß zwischen den elektrischen Eigenschaften eines massiven Halbleiters und einer schichtförmigen Probe aus demselben Material manchmal kein eindeutiger Zu-

sammenhang besteht. Die Theorie des schichtförmigen Zustandes steckt auch für die Metalle noch in den Kinderschuhen.

Die Theorie berücksichtigt den Einfluß der Fremdsubstanzen auf doppelte Art: erstens in Form der Änderung des Energiespektrums durch das Vorhandensein der Fremdsubstanz (Fremdterme); zweitens werden die Beimischungen einfach als zusätzliche Streuzentren für die Elektronenwellen mit einem bestimmten „Streuquerschnitt“ berücksichtigt. Der zweite Effekt entspricht vollständig der zusätzlichen Elektronenstreuung in Metalllegierungen, auf der der Restwiderstand beruht, welcher bei sehr tiefen Temperaturen übrigbleibt. Der Unterschied zu den Metallen besteht offenbar darin, daß im Fall eines nichtentarteten Elektronengases, mit dem man es in Halbleitern zu tun hat, die Streuung an den Beimischungen nicht nur bei tiefen, sondern auch bei mittleren Temperaturen von Einfluß sein kann, wobei diese Streuung an den Beimischungen wesentlich temperaturabhängig ist. In einigen Halbleitern, bei denen für die Beweglichkeit \propto Proportionalität mit $T^{-3/2}$ gilt, kann man diesen Effekt als unwesentlich vernachlässigen. Bei anderen Halbleitern (beispielsweise der Elemente Ge und Si, der intermetallischen Verbindungen Mg_3Sb_2 , Mg_2Sn usw.) besitzt die Beweglichkeit kompliziertere Temperaturabhängigkeit, was dafür spricht, daß man hier die „Fremdstreuung“ schon bei mittleren Temperaturen berücksichtigen muß.

Dies liegt offenbar daran, daß die verschiedenen Halbleiter wegen ihrer verschiedenen Struktur in ganz verschiedenem Maße gegen Fremdsubstanzen empfindlich sind. So sind zum Beispiel Ge und Si bei nicht sehr hohen Temperaturen selbst bei äußerst geringen Konzentrationen der Fremdsubstanz (etwa $10^{-3}\%$) Fremdhalbleiter, während andere Halbleitersubstanzen (beispielsweise eine Reihe von Oxyden vom Typ ZnO) unter sonst gleichen Bedingungen praktisch als „rein“ angesehen werden können. Außerdem spielt dabei der Fehlordnungsgrad eine Rolle.

Zwei Umstände müssen noch erwähnt werden, die beim Vergleich von Theorie und Experiment zu beachten sind. Es handelt sich darum, daß die üblichen Formeln der bestehenden Theorie das Elektronengas als weit von der Entartungstemperatur entfernt ansehen und unbrauchbar werden, wenn die Entartung ihren Einfluß geltend zu machen beginnt¹⁾. Außerdem beobachtet man in Stoffen wie PbS , ZnSb , V_2O_3 , V_2O_5 eine metallische Entartung der Elektronen bei nicht sehr hohen Temperaturen, so daß eine Prüfung, ob man das Elektronengas im gegebenen Fall als nichtentartet ansehen kann, niemals überflüssig ist. Ferner hat man zu berücksichtigen, daß die Formeln, die die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter für die beiden Grenzfälle des reinen Atom- und des reinen Ionengitters beschreiben, für Substanzen mit einem dazwischenliegenden Bindungstyp (der für die intermetallischen Halbleiter sehr häufig ist) nur näherungsweise richtig sein können.

Aus all dem geht hervor, daß man erst nach einer allseitigen Untersuchung des Einflusses aller möglichen Faktoren (Fremdkonzentration, Temperatur,

¹⁾ Die Theorie sowohl für den nichtentarteten als auch für den hochentarteten Grenzfall wurde entwickelt von HOWARTH u. SONDHEIMER loc. cit. p. 531 (Anm. d. dtsch. Red.).

äußere Atmosphäre, Homogenitätsgrad usw.) auf die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter zu einem Vergleich zwischen Theorie und Experiment in der Lage ist.

Bis heute ist die Anzahl der allseitig und eingehend untersuchten Halbleiter leider nicht sehr groß, obwohl die elektrischen Eigenschaften sehr vieler Halbleitersubstanzen untersucht wurden. Dies gilt in erster Linie für die Halbleiter von technischer Bedeutung (Cu_2O , PbS , Se , Te , Ge , Si und eine Reihe von Oxyden). Für andere Halbleiter sind die elektrischen Eigenschaften nicht so systematisch erforscht, so daß es schwer ist, Näheres über ihre Zusammensetzung und Struktur anzugeben; hierdurch wird der Vergleich zwischen Theorie und Experiment erschwert.

Man kann die bisher untersuchten Halbleiter vom Standpunkt der Über-

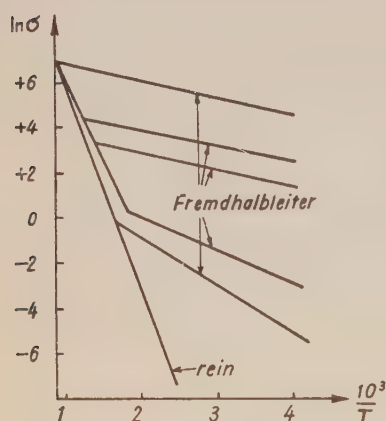


Abb. 7.

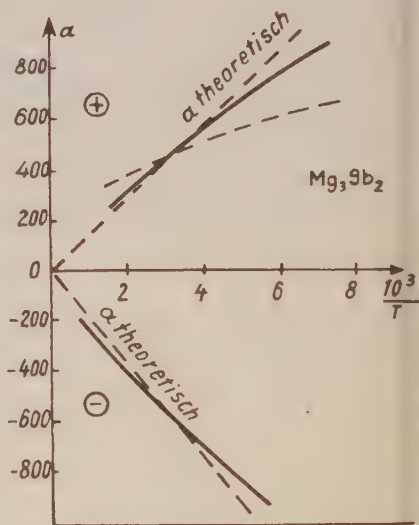


Abb. 8.

einstimmung zwischen Theorie und Experiment zwanglos folgendermaßen einteilen:

1. Eigenhalbleiter. Zu dieser Gruppe gehören fast alle Halbleiter, wenn sie hinreichend frei von Beimischungen sind; die maximal zulässige Fremdkonzentration, bei der die Substanz ihren Charakter als Eigenhalbleiter verliert, hängt von der Natur der Substanz und der Beimischungen sowie auch von der Temperatur ab.

Die elektrischen Eigenschaften der Eigenhalbleiter lassen sich sehr gut mit Hilfe der gewöhnlichen Theorie beschreiben (Abb. 7 und 10 stellen die Funktion $\ln \sigma = f(1/T)$ für äußerst reine Proben verschiedener Halbleiter und die Abb. 8 und 9 die Abhängigkeit zwischen α und $1/T$ dar).

Bei Ge und Si , deren Eigenschaften in der letzten Zeit eingehend untersucht wurden, ist dies besonders offensichtlich. In einigen Arbeiten, die nach dem Kriege entstanden, wurden die elektrischen Eigenschaften sowohl von „reinen“ als auch von p - n -Proben untersucht. Es zeigte sich, daß die elek-

trischen Eigenschaften von sehr reinem Ge (elektrische Leitfähigkeit, Thermospannung¹⁾, HALLeffekt) durch die bestehende Theorie sehr gut beschrieben werden.

2. Fremdhalleiter bei geringen Fremdkonzentrationen und hohen Temperaturen. Aus den Abbildungen 7, 8, 10, 11 sieht

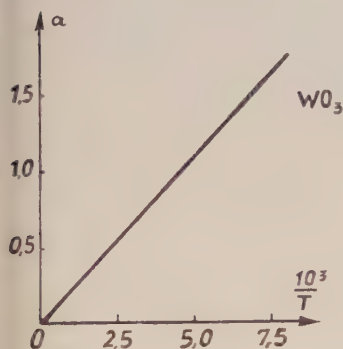


Abb. 9.

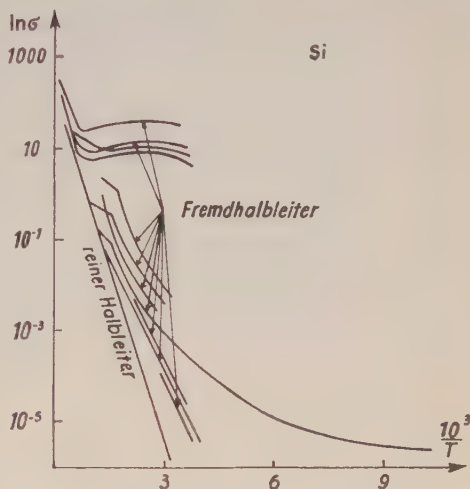


Abb. 10.

man, daß die Fremdhalleiter sich bei hinreichend hohen Temperaturen in ihren elektrischen Eigenschaften nur wenig von den entsprechenden Eigenhalbleitern unterscheiden. Die Temperaturen, bei denen dieser Übergang stattfindet, hängen von der Fremdkonzentration und von der Art der Substanz ab; die Tatsache des Übergangs ist jedoch offenbar ziemlich allgemein.

Selbst wenn bei hohen Temperaturen keine Übereinstimmung der Eigenschaften von Fremd- und Eigenhalbleitern zu beobachten ist, besteht stets die Tendenz zur qualitativen Übereinstimmung der entsprechenden Temperaturabhängigkeiten. Die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter lassen sich also bei hohen Temperaturen hinreichend genau mit einer Theorie beschreiben, die die Elektronenstreuung an den Fremdzentren nicht berücksichtigt.

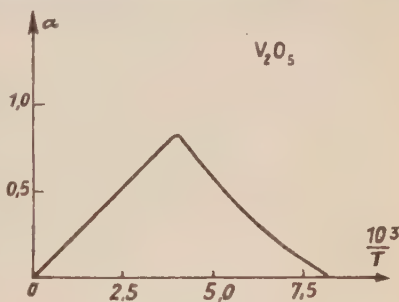


Abb. 11.

Dies gilt in vollem Umfang für Halbleiter ganz verschiedener Natur: die Elemente Ge und Si, die Oxyde V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , ZnO , Ionenhalbleiter

¹⁾ Neuere Arbeiten zur Thermospannung des Ge z. B.: A. E. MIDDLETON und W. W. SCANLON, Phys. Rev. **92**, 219, 1953; V. A. JOHNSON-K. LARK und HOROWITZ, Phys. Rev. **92**, 226, 1953; H. P. R. FREDERIKSE, Phys. Rev. **92**, 248, 1953. FREDERIKSE diskutiert auch den „besonderen Gittereinfluß“ insbesondere bei tiefen Temperaturen (Anm. d. deutsch. Red.).

vom Typ des PbS, intermetallische Verbindungen vom Typ Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 , Mg_2Sn usw.

3. Halbleiter mit ausgeprägter Fremdleitung (hohe Fremdkonzentrationen, tiefe oder mittlere Temperaturen).

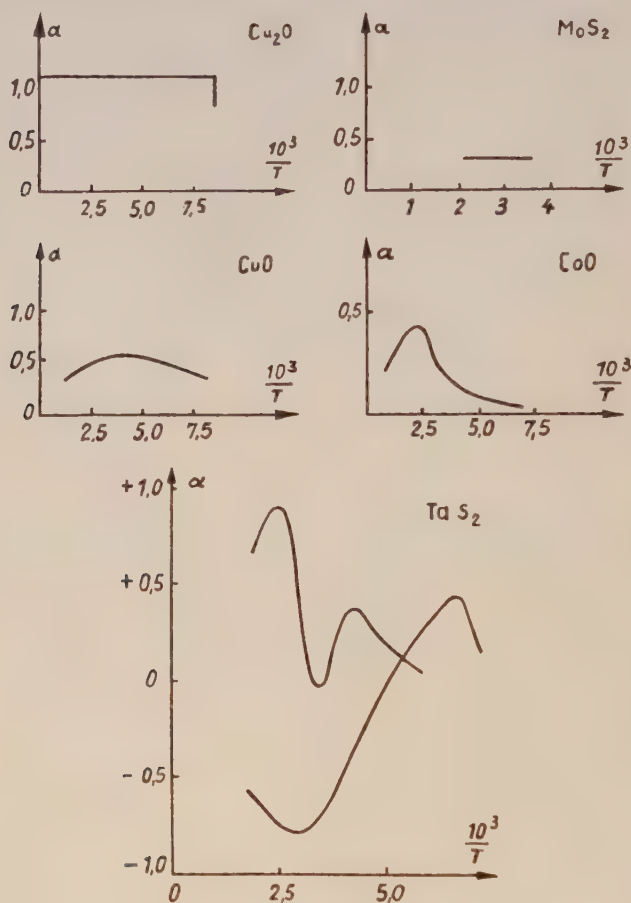


Abb. 12.

Sehr viele Halbleiter, die zu dieser Gruppe gehören, verhalten sich entsprechend der Theorie. Ein besonderes gutes Beispiel ist das Ge, das mit hinreichender Vollständigkeit untersucht wurde, so daß man völlige Übereinstimmung zwischen den theoretischen Voraussagen und den experimentellen Daten behaupten kann. Wie sich zeigte, spielt in diesem Fall die Streuung an den Fremdatomen eine wesentliche Rolle. Die Theorie der elektrischen Eigenschaften des Ge beschreibt sämtliche untersuchten Eigenschaften dieses Halbleiters bis zu den tiefsten Temperaturen in recht befriedigender Weise.

In voller Übereinstimmung mit der Theorie zeigte das Experiment, daß bei sehr tiefen Temperaturen (bei denen die Entartung des Elektronengases eintritt) *p-n*-Fremdhalbleiterproben aus Ge einen temperaturunabhängigen Restwiderstand besitzen, ganz entsprechend den Metallegierungen (MATHIESENsche Regel), im Gegensatz zu den reinen Proben, bei denen der Widerstand mit abnehmender Temperatur sehr stark anwächst. Die Thermospannung, der HALLkoeffizient, die Koeffizienten von NERNST und ETTINGHAUSEN haben die Temperaturabhängigkeit, die aus der Theorie folgt¹⁾ (natürlich unter Berücksichtigung nicht nur der thermischen, sondern auch der Fremdstreuung der Elektronen).

Außerdem gibt es aber auch Halbleiter, deren elektrische Eigenschaften nicht ganz in die Theorie passen. So ist beispielsweise bei Cu_2O und CuO (31) die Thermospannung in einem großen Temperaturintervall temperaturunabhängig (Abb. 12). Eine nicht ganz gewöhnliche Abhängigkeit $\alpha(T)$ beobachtet man im Fall des TaS_2 (32) (Abb. 12); bei einigen Substanzen scheint das Fehlen (oder die Kleinheit) des HALLeffekts auf den ersten Blick den übrigen elektrischen Eigenschaften zu widersprechen [TiO_2 (41) u. a.]. Vom Standpunkt der Theorie muß auch die Abhängigkeit

$$\ln \sigma = f(1/T)$$

sehr seltsam anmuten, die man bei dem niederen Oxyd des Vanadiums V_2O_3 (42) (Abb. 13) oder in reinem polykristallinem Se beobachtet (43).

Bei eingehenderer und umfassenderer Untersuchung nicht einer einzelnen Eigenschaft, sondern einer ganzen Reihe elektrischer Größen finden diese „Anomalien“ sehr häufig eine befriedigende Erklärung innerhalb der Bändertheorie. So kann man z. B. das Fehlen eines HALLeffekts in TiO_2 erklären (41), wenn man die effektive Masse des Elektrons im TiO_2 als groß annimmt (möglicherweise macht sich hier der Einfluß der trägen Polarisierung des Kristalls geltend); die komplizierte Temperaturabhängigkeit der Thermospannung im TaS_2 beruht möglicherweise auf dem Vorhandensein einer Streuung an den Beimischungen (bei Berücksichtigung einer solchen Streuung kann $\alpha(T)$ mehrere Maxima und Minima besitzen). Es bestehen Anzeichen dafür, daß die Anomalie des HALLeffekts im Tellur entweder auf Strukturänderungen oder auf der Nichtberücksichtigung des großen Unterschiedes zwischen R_{ad}^\perp und R_{is}^\perp beruht [(35), (36)]. Alle diese Erklärungen sind zwar heute noch mehr Arbeitshypothesen als feststehende Tatsachen; trotz gewisser Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment hat man aber noch keinen Grund, die Anwendbarkeit der Theorie auf diese Substanzen zu leugnen.

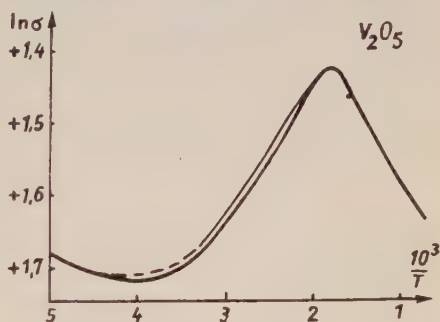


Abb. 13.

¹⁾ Siehe Fußnote p. 547 (Anm. d. dtsh. Red.).

4. Inhomogene Halbleiter. Sehr häufig enthalten polykristalline Proben intermetallischer Halbleiter oder Metalloxyde mikroskopische Inhomogenitäten in Gestalt metallüberschüssiger Schichten zwischen den Kristalliten [Mg_3Sb_2 (38), ZnO (40) u. a. (44)]. Die energetischen Eigenschaften dieser Proben repräsentieren ein statistisches Mittel, wobei man dementsprechend in diesen Proben ganz verschiedene elektrische Eigenschaften erhalten kann. Ein Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten muß für diese Proben mit besonderer Vorsicht durchgeführt werden.

Im großen und ganzen kann man feststellen, daß die bestehende Theorie der elektrischen Eigenschaften der Halbleiter, die sich auf das Bändermodell stützt, sich in einfachen Fällen gut bewährt.

§ 27. Schluß

Zum Schluß müssen wir die Grundannahmen der Theorie noch einmal eingehend analysieren, insbesondere die Annahmen, die von unserem gegenwärtigen Standpunkt zu den größten Zweifeln Anlaß geben.

Vor allem müssen wir feststellen, daß die Theorie zwei Seiten des Problems umfaßt, eine statistische, die es mit den Mittelwerten der mikroskopischen Ströme und anderer Prozesse außerhalb des Gleichgewichts zu tun hat, und eine mikroskopische, die die energetische Struktur des Systems bestimmt und die Mikroströme und andere charakteristische Größen zu berechnen gestattet. Hierbei hat, wie wir sehen werden, eine solche Einteilung stets relativen Charakter, denn die makroskopischen Bedingungen in verschiedenen Teilen des betrachteten Objekts haben auch auf den Ablauf der Mikroprozesse verschiedenen Einfluß. Trotzdem ist es zweckmäßig, zunächst die beiden Seiten des Problems einzeln zu betrachten.

Was die statistische Seite des Problems angeht, so können wir hier als Grundannahme sowohl der thermodynamischen als auch der kinetischen Theorie die Hypothese des lokalen Gleichgewichts verzeichnen. Ohne diese Hypothese könnte man weder den Begriff der Temperatur für einen ungleichmäßig erwärmten Körper noch die übrigen thermodynamischen Funktionen einführen, in denen die Ergebnisse der heutigen Theorie ausgedrückt werden. Wir müssen also zunächst das Anwendbarkeitsgebiet der Hypothese des lokalen Gleichgewichts abstecken.

Bei dem heutigen Stand der Theorie sind nur grobe Abschätzungen möglich. Die genauen Grenzen des Anwendungsgebietes der dargelegten Methoden lassen sich nur auf Grund einer allgemeineren Theorie der irreversiblen Prozesse festlegen, der nicht mehr die Begriffe der Thermodynamik des Gleichgewichtsprozesse zugrunde liegen.

Zum Zwecke einer groben Abschätzung muß man zunächst feststellen, daß die minimalen Abmessungen der Bereiche, deren Zustand noch mit Hilfe thermodynamischen Parameter gekennzeichnet werden kann, in erster Linie durch die Forderung nach Kleinheit der Dichteschwankungen (und der Schwankungen der übrigen Größen) bestimmt werden. Ist diese Forderung nicht erfüllt, so kann von keiner thermodynamischen Beschreibung die Rede sein. Die minimalen Abmessungen der Gebiete, in denen die Schwankungen vernachlässigbar klein sind, lassen sich an Hand der vo

SMOLUCHOWSKI berechneten mittleren Rückbildungszeit der anomalen Zustände abschätzen; man kann sie etwa zu $d = 5 \cdot 10^{-5}$ cm annehmen (45). Bei Systemen, in denen freie elektrische Ladungen vorhanden sind (Metalle, Halbleiter) sind diese Abmessungen infolge der langsam abnehmenden elektrostatischen Kräfte etwas größer (46).

Damit ein solches kleines Gebiet durch eine bestimmte Temperatur beschrieben werden kann, muß die freie Weglänge der Teilchen, die sich an der Wärmebewegung beteiligen, bedeutend kleiner sein als die Abmessungen des betrachteten Gebietes. Für Elektronen im Metall ist bei Zimmertemperatur $l \approx 10^{-5}$ bis 10^{-6} cm. Für Halbleiter mit Atomgitter hat die freie Weglänge die gleiche Größenordnung, für Ionenhalbleiter dagegen ist sie bedeutend kleiner und beträgt etwa 10^{-8} cm. Gebiete von Abmessungen von $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-4} cm genügen also den oben angegebenen Forderungen und lassen sich als Bereiche lokalen Gleichgewichts betrachten, die im Grenzfall als „Punkte“ behandelt werden.

Schwierigkeiten können jedoch bei der Berücksichtigung der Quanteneffekte auftreten. Die angeführten Überlegungen gelten offenbar dann, wenn die mittlere DE BROGLIEWellenlänge λ der Teilchen bedeutend kleiner ist als ihre freie Weglänge l . Da man bei der Berechnung der Relaxationszeit in der kinetischen Theorie Übergänge zwischen stationären Zuständen betrachtet, muß die „Verschmiertheit“ der Energie, die auf der endlichen Lebensdauer im betreffenden Zustand beruht ($\delta\varepsilon \approx \hbar/\tau$), wesentlich kleiner sein als die Energie des Teilchens in diesem Zustand. Hieraus folgt sofort, daß die Bedingung

$$\lambda \ll l$$

erfüllt sein muß. In Halbleitern ist diese Bedingung jedoch häufig verletzt. So ist zum Beispiel im Fall der Ionenhalbleiter bei hohen Temperaturen $l \approx 10^{-8}$ cm, während $\lambda \approx 10^{-7}$ cm ist. Hier besteht also keine ausreichende Rechtfertigung für die Anwendung des kinetischen Schemas. Wir erwähnen, daß man in einigen Fällen, beispielsweise beim Aufbau der Theorie des HALLEffekts und der Widerstandsänderung im Magnetfeld, diese Schwierigkeit umgehen und die Theorie so formulieren kann, daß in ihr der Begriff der freien Weglänge nicht vorkommt (33).

Weiter erhebt sich die Frage nach den Beschränkungen, denen die Charakterisierung der Zustände durch die thermodynamischen Funktionen in Anwesenheit von Strömen und Temperaturgradienten unterliegt. In dieser Hinsicht kann man nur sagen daß die oben dargelegte Methode anwendbar ist, wenn die Änderung der Verteilung der Ladungsträger durch die äußeren Einwirkungen klein ist, d. h. wenn sich die Verteilungsfunktion nur unbedeutend von ihrem Gleichgewichtswert unterscheidet (Bedingung der Kleinheit von φ_i und Φ_g gegenüber n_i^0 und N_g^0 , siehe § 15). Natürlich wird der Grad der Abweichung der Verteilungsfunktion von ihrem Gleichgewichtswert durch den Energieaustausch zwischen Ladungsträgern und Gitter bestimmt. Dieses Problem untersuchten DAWYDOW und SCHMUSCHKEWITSCH (26) eingehend im Hinblick auf den Charakter der Prozesse in starken elektrischen Feldern. Sie zeigten, daß die Verteilungsfunktion in Halbleitern bei Feldern von etwa 10^5 Volt/cm schon wesentlich von der MAXWELLverteilung abweicht. In Metallen sind solche Felder unerreichbar.

Praktisch kommen offenbar Temperaturgradienten, deren Größe ausreicht, um ähnliche Felder zu erzeugen, nicht vor, und zwar wegen der bedeutenden Wärmeleitfähigkeit des Gitters. In gewissen Fällen können jedoch in Kontakten zweier Halbleiter hohe Feldstärken auftreten, und in diesen Fällen verliert die übliche Betrachtungsweise ihren Sinn. Man kann annehmen, daß in diesen Fällen die zweite thermoelektrische Beziehung nicht mehr gilt.

Wir erwähnen noch, daß, wie PRIGOGINE (47) zeigte, die thermodynamische Grundrelation (5,2) im Fall irreversibler Prozesse soweit anwendbar ist, wie man nur Korrekturen erster Ordnung an der Verteilungsfunktion in der kinetischen Theorie zu berücksichtigen braucht. Eine Berücksichtigung der Korrekturen zweiter und höherer Ordnung führt zu anderen Beziehungen, in denen der Zustand nicht durch die thermodynamischen Funktionen allein gekennzeichnet werden kann; es treten daneben ihre Gradienten und höheren Ableitungen auf. CALLEN (16) zeigte auch, daß das Anwendungsgebiet der in diesem Artikel zugrunde gelegten Methode praktisch mit dem Anwendungsgebiet der verallgemeinerten linearen Gesetze der elektrischen und der Wärmeleitung übereinstimmt.

Was die zweite, sozusagen mikroskopische Seite des Problems angeht, so muß man feststellen, daß die Benutzung des Einelektronenschemas ein allgemeiner Mangel der modernen Festkörpertheorie und nicht nur der Theorie der kinetischen Prozesse ist. Vor kurzem zeigten WONSSOWSKI, WLASSOW und SOKOLOW (48) am Beispiel der Theorie der elektrischen Leitung, wie man die Transportprozesse in Leitern vom Standpunkt des Mehrelektronenproblems behandeln kann. Weitere Anwendungen dieser Methode liegen noch nicht vor. Uns persönlich scheint die Anwendung der Mehrelektronenmethode im Zusammenhang mit der Methode der zweiten Quantelung (Methode der Quasiteilchen) im Sinne von N. N. BOGOLJUBOW und S. W. TJABLIKOW, die diese Methode auf den Halbleiter anwandten, am erfolgversprechendsten. Einer der größten Vorzüge dieser Methode liegt in der Möglichkeit, die Systeme als Gesamtheiten von Quasiteilchen aufzufassen, in denen diese Quasiteilchen verhältnismäßig schwach miteinander gekoppelt sind, so daß man mit höherer oder geringerer Rechtfertigung die allgemeinen Rechenmethoden für die Transportprobleme anwenden kann. Die Fruchtbarkeit dieser Methode in der Theorie der Metalle wurde offenbar in den Arbeiten von WONSSOWSKI (48), (49), sowie in denen von BOHM, GROSS und PINES über die Theorie des Elektronenplasmas im Metall (50)¹⁾.

Im Zusammenhang damit aber erhebt sich eine ganze Reihe neuer Probleme. So erlangt hier beispielsweise das Problem der statistischen Mittelung neue Bedeutung, da einige Parameter die diese Quasiteilchen kennzeichnen, selbst Funktionen der Temperatur sind.

Noch wichtiger ist die Frage, wie der Energieaustausch zwischen Ladungsträgern und Gitter zu behandeln ist. In der üblichen kinetischen Theorie betrachtet man diese Vorgänge als Emissionen und Absorptionen von Schallquanten, und diese Mikroprozesse sind im wesentlichen reversibel. Indessen

¹⁾ Die Quantentheorie des Elektronenplasmas findet sich bei D. PINES und D. BOHM Phys. Rev. 92, 626, 1952 (Anm. d. dtsh. Red.).

gibt eine eingehendere Untersuchung dieser Frage von dem neu gewonnenen Standpunkt Grund zur Annahme, daß man den Energieaustausch zwischen Ladungsträgern und Gitter richtiger als Bremsungsvorgang behandeln sollte. Eine wichtige Besonderheit gegenüber den bisher betrachteten Fällen ergäbe hierbei der Umstand, daß die Mikroprozesse, die den Transporterscheinungen zugrunde liegen, irreversibel wären. Die angeführten Probleme zeigen, daß die Theorie der Transporterscheinungen in Halbleitern und speziell die Theorie der thermoelektrischen und thermomagnetischen Erscheinungen noch einen weiten und schwierigen Entwicklungsgang vor sich hat.

Übersetzt von H. VOGEL.

Deutsche Redaktion: B. MÜHLSCHLEGEL.

Literatur

- (1) S. I. PEKAR, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Staatl. Techn.-Verl., Moskau-Leningrad 1951 (deutsche Übersetzung im Akademie-Verlag, Berlin 1954).
- (2) N. N. BOGOLJUBOW, Ukrainski mat. Žurn. **2**, Nr. 2, 1950.
- (3) S. W. TJABLIKOW, Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 377, 1951.
- (4) W. THOMSON, Mathem. a. phys. papers **1**, Cambr. Univ. Press 1884.
- (5) L. BOLTZMANN, Wissensch. Abh. **3**, Leipzig 1909.
- (6) I. PRIGOGINE, Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Liège 1947.
- (7) R. TOLMAN und P. FINE, Rev. Mod. Phys. **20**, 51, 1948.
- (8) I. VERSCHAFFELT, J. Phys. Radium **12**, 93, 1951.
- (9) L. LANDAU und J. LIFSCHIZ, Mechanik der Kontinua, Staatl.-Techn.-Verl., Moskau-Leningrad 1944.
- (10) L. GURJEWITSCH, Grundlagen der physikalischen Kinetik, Staatsverl. für techn. theor. Lit., Moskau-Leningrad 1940.
- (11) N. A. UMOW, Ausgewählte Werke, Staatl.-Techn.-Verl., Moskau-Leningrad 1950.
- (12) L. ONSAGER, Phys. Rev. **37**, 405, 1931; **38**, 2265, 1931.
- (13) L. LANDAU und J. LIFSCHIZ, Statistische Physik, 3. Auflage, Staatl.-Techn.-Verl., Moskau-Leningrad 1951.
- (14) H. CASIMIR, Rev. Mod. Phys. **17**, 343, 1945.
- (15) P. EHRENFEST und A. RUTGERS, Proc. Kon. Acad. Amst. **32**, 698, 1929.
- (16) H. CALLEN, Phys. Rev. **73**, 1349, 1948.
- (17) J. I. FRENKEL, Elektrodynamik, Band 2, Allg. Wiss. Techn. Verl. Moskau-Leningrad 1935.
- (18) M. TELKES, Journ. Appl. Phys. **18**, 1116, 1947.
- (19) L. GURJEWITSCH, Žurn. eksper. teor. Fiz. **16**, 193, 1946.
- (20) CH. BIDWELL, Phys. Rev. **23**, 357, 1924.
- (21) a) G. EKKERS, Helv. Phys. Acta **21**, 218, 1948;
b) I. LANDER, Phys. Rev. **74**, 479, 1948.
- (22) I. BARDEEN, Phys. Rev. **52**, 688, 1937.
- (23) F. SEROWA, Žurn. eksper. teor. Fiz. **19**, 126, 1949.

- (24) F. SEROWA, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **19**, 460, 1949.
- (25) A. SAMOILOWITSCH und A. BARCHATOW, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **14**, 410, 1944.
- (26) B. DAWYDOW und I. SCHMUSCHKEWITSCH, *Uspechi Fiz. Nauk.* **24**, 21, 1940.
- (27) A. ANSELM und W. KLJATSCHKIN, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **22**, 297, 1952.
- (28) G. PIKUS, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **21**, 852, 1951.
- (29) B. BOLTAX, *Žurn. techn. Fiz.* **20**, 180, 1950.
- (30) B. BOLTAX, *Žurn. techn. Fiz.* **20**, 3, 1950.
- (31) B. HOCHBERG, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **7**, 1090, 1937.
- (32) B. HOCHBERG und M. SOMINSKI, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **7**, 1099, 1937.
- (33) A. ACHIESER, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **9**, 426, 1939.
- (34) L. GURJEWITSCH, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **16**, 416, 1946.
- (35) a) V. BOTTOM, *Phys. Rev.* **75**, 1310, 1949;
b) W. SCANLON, *Phys. Rev.* **72**, 530, 1947.
- (36) W. SCANLON und K. LARK-HOROWITZ, *Phys. Rev.* **73**, 1256, 1948.
- (37) a) I. KOSLOWSKI und D. NASLEDOW, *Žurn. techn. Fiz.* **13**, 627, 1943;
b) D. NASLEDOW und J. MALYSCHEW, *Žurn. techn. Fiz.* **15**, 42, 1945;
c) N. PENIN und K. ASTACHOW, *Žurn. techn. Fiz.* **16**, 199, 1946;
d) N. AFANASJEW, *Žurn. techn. Fiz.* **19**, 225, 1949;
e) N. NEKRASCHEWITSCH und I. SCHAPIRO, *Žurn. techn. Fiz.* **20**, 1175, 1950;
f) I. SCHAPIRO, *Žurn. techn. Fiz.* **21**, 717, 1951.
- (38) B. BOLTAX und W. SHUSE, *Žurn. techn. Fiz.* **18**, 1459, 1948.
- (39) J. KSENDZOW, *Žurn. techn. Fiz.* **20**, 117, 1950.
- (40) I. BRENTANOW und C. GOLDBERG, *Phys. Rev.* **83**, 879, 1951.
- (41) B. BOLTAX, F. WASENIN und A. SALUNINA, *Žurn. techn. Fiz.* **21**, 532, 1950.
- (42) M. FOJOCH, *C. R. Acad. Sc. Paris* **229**, 880, 1949.
- (43) M. IGLIZIN, *Žurn. techn. Fiz.* **22**, 885, 1952.
- (44) H. HAUSNER, *Phys. Rev.* **75**, 1310, 1949.
- (45) A. EINSTEIN und M. SMOLUCHOWSKI, *Die Brownsche Bewegung*, ONTI, S. 306, 1938.
- (46) K. HERING und M. NICOLS, *Thermische Elektronenemission*, Moskau 1950.
- (47) I. PRIGOGINE, *Physica* **15**, 272, 1949.
- (48) S. WONSOWSKI, K. WLIASSOW, A. SOKOLOW, *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **21**, 1185, 1951.
- (49) S. W. WONSOWSKI, *Die Methode der Quasiteilchen in der Quantentheorie des Festkörpers; Sammelband zum Gedenken Sergej Iwanowitsch WAWILOW*, Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR, Moskau 1952, Seite 363.
- (50) a) D. BOHM und E. GROSS, *Phys. Rev.* **75**, 1851, 1949;
b) D. BOHM und D. PINES, *Phys. Rev.* **82**, 25, 1951.

Zuschrift an die Herausgeber

Unter dieser Überschrift steht unsern Lesern Raum für Kritik und Ergänzung zu den veröffentlichten Beiträgen zur Verfügung.

Bemerkungen zu der Arbeit:

„Fragen der gegenwärtigen Quantentheorie elektronischer Leiter“*)

1. In dieser im Heft 6/7 dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit wird auf Seite 256 für das Matrixelement des Ortsoperators folgende Formel angegeben:

$$(\xi' \zeta | x | \xi'' \zeta) = i a \delta' (\xi' - \xi''). \quad (4.25)$$

Zu ihrer Herleitung sei neben der dort in Fußnote¹⁾ genannten Rechnung von SOMMERFELD und BETHE auch eine gerade erschienene Arbeit von E. N. ADAMS II genannt (Journ. chem. Physics **21**, 2013, 1953) sowie eine Korrektur zu der in Fußnote ²⁾ erwähnten Arbeit dieses Autors (Phys. Rev. **86**, 427, 1952). Zunächst gilt

$$\begin{aligned} (\xi' \zeta' | x | \xi'' \zeta'') &= i a \frac{\partial}{\partial \xi_1'} \delta (\xi' - \xi'') \delta_{\zeta' \zeta''} + \\ &+ \int d\mathbf{r} \psi_{\xi' \zeta'}^*(\mathbf{r}) \left[x + i a \frac{\partial}{\partial \xi_1'} \right] \psi_{\xi'' \zeta''}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Für $\zeta' = \zeta'' = \zeta$ erhält man zunächst nicht genau (4.25), sondern noch einen Zusatzterm. In den genannten Arbeiten geht ADAMS auf die Frage ein, unter welchen Voraussetzungen man diesen Term zum Verschwinden bringen kann.

2. Auf Seite 239 heißt es in der Fußnote: „... teilen die genannten Autoren besonders in ihren neueren Arbeiten durchaus WONSSOWSKIS Bedenken...“ Daraus könnte vielleicht geschlossen werden, daß dies für die früheren Arbeiten weniger gilt. Tatsächlich kann man aus den Arbeiten SLATERS und der anderen Autoren entnehmen, daß sie sich zu allen Zeiten über den Näherungscharakter der benutzten Methoden völlig im klaren waren. Als Beleg seien einige Zitate genannt: SLATER, Phys. Rev. **35**, 509, 1930, Phys. Rev. **52**, 198, 1937; MOTT und JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, u. a. Seite 50. Entsprechendes gilt für die Bemerkung auf Seite 327.

Göttingen, Bunsenstr. 9

W. BREINIG und G. HÖHLER

*) S. W. WONSSOWSKI, Fortschr. d. Phys. **1**, 239, 1954.



